

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

(повна назва інституту/факультету)

(повна назва кафедри)

«На правах рукопису»
УДК _____

«До захисту допущено»
Завідувач кафедри

(підпис)

(ініціали, прізвище)

“ ” _____ 20__ р.

Магістерська дисертація
на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності _____
(код і назва)

на тему: Багатокомпонентні сполуки на основі металогідридів для потреб
відновлювальної енергетики

Виконав: студент 2 курсу, групи ДП-81мп
(шифр групи)

Лис Андрій Олександрович
(прізвище, ім'я, по батькові) _____ (підпис)

Науковий керівник доц., к.т.н., с.н.с Іващук А.В.
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали) _____ (підпис)

Консультант з нормоконтролю доц., доц., к.т.н. Орлов А.Т. _____

Консультант з інформаційних питань ст. викл., к.т.н. Діденко Ю.В. _____

Рецензент _____
(посада, науковий ступінь, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали) _____ (підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації немає
запозичень з праць інших авторів без відповідних
посилань.

Студент _____
(підпис)

Київ – 2019 року

РЕФЕРАТ

Роботу викладено на 136 сторінках, вона містить 6 розділів, 30 ілюстрацій, 13 таблиць та 348 джерел в переліку посилань.

Тема магістерської дисертації – Багатокомпонентні сполуки на основі металогідридів для потреб відновлювальної енергетики.

Об'єктом дослідження є багатокомпонентні сплави металогідридів основних родів матеріалів різного розміру, форми та складу.

Предмет роботи – дослідження гравіметричних та об'ємних характеристик власно розроблених структур.

Мета роботи – дослідити покращення характеристик від застосування багатокомпонентного складу для виробництва металогідридів та порівняти результати з аналогами представлених на ринку сбуту.

В першому розділі подано огляд літератури, що розглядає можливості виготовлення водню усіма основними способами виробництва та порівнює їх.

В другому розділі роботи огляд літератури, що розглядає можливості зберігання водню усіма основними способами та порівнює їх.

В третьому розділі описано основні задачі, що стоять перед галуззю та досліджено основні сфери використання водню.

Четвертий розділ включає в себе демонстрацію результатів виконаних досліджень, порівняння з аналогами на ринку сбуту та у базисі історичного розвитку металогідридів.

У п'ятому розділі міститься інформація про методики дослідження та аналізу отриманих даних.

Шостий розділ включає в себе стартап-проект на основі проведених досліджень. Опис та технологічний аудит ідеї, аналіз ринку, розробка ринкової стратегії та маркетингової програми стартап-проекту.

ВОДЕНЬ, МЕТАЛОГІДРИДИ, ІЗОТЕРМИ ТИСКУ-СКЛАДУ, АВ5, АВ2, АВ3, АВ, ТВЕРДІ РОЗЧИНИ, ВІДНОВЛЮВАЛЬНА ЕНЕРГЕТИКА, ЗБЕРІГАННЯ ВОДНЮ

ABSTRACT

The work is presented on 136 pages consisting of 6 parts, 30 figures, 13 tables and 348 sources in the list of references.

The topic of the Master's thesis is multicomponent compounds based on metal hydrides for the needs of renewable energy.

The object of the study is multicomponent alloys of the main families of materials with different size, shape and composition.

The subject of the study is the study of gravimetric and volumetric characteristics of self-designed structures.

The purpose of the paper is to investigate the performance enhancement of the use of a multicomponent composition for the production of metal hydrides and to compare the results with the analogues presented in the market.

The first section provides an overview of the literature that examines the possibilities of hydrogen production by all major production methods and compares them.

In the second section of the paper, we review the literature, which considers and compares hydrogen storage in all major ways.

The third section describes the main challenges facing the industry and explores the main areas of hydrogen use.

The fourth section includes a demonstration of the results of the performed research, comparison with analogues in the sales market and in the basis of historical development of metal hydrides.

The fifth section provides information on the methods of research and analysis of the data obtained.

The sixth section includes a startup project based on research. Description and technological audit of the idea, market analysis, development of market strategy and marketing program of a startup project.

HYDROGEN, METALHYDRIDES, PCT, AB₅, AB₂, AB₃, AB, SOLID SOLUTIONS, RENEWABLE ENERGY, HYDROGEN STORAGE

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ	6
ВСТУП.....	8
1. Видобуток водню	10
1.1. Вуглеводні	10
1.1.1. Парова конверсія метану (SMR).....	10
1.1.2. Часткове окислення (POX).....	11
1.1.3. Автотермічна конверсія (ATR).....	12
1.2. Вугілля	12
1.3. Використання біомаси.....	13
1.3.1. Термохімічний процес	13
1.3.1.1. Горіння	13
1.3.1.2. Піроліз.....	13
1.3.1.3. Газифікація	18
1.3.2. Біологічний процес	20
1.3.2.1. Прямий фотобіоліз.....	21
1.3.2.2. Непрямий фотобіоліз.....	22
1.3.2.3. Біологічна WGS.....	23
1.3.2.4. Фото-бродіння	25
1.3.2.5. Темнове бродіння.....	26
1.4. Сонячна енергія.....	29
2. Зберігання та транспортування водню.....	36
2.1. Стиснутий газ.....	36
2.2. Зріджений водень.....	39
2.3. Металогідриди	41
2.3.1. Легкі металогідриди.....	42
2.3.2. Комплексні металогідриди (CMH).....	49
2.4. Вуглецеві нанотрубки (CNs).....	57

2.5. Рідкий органічний водневий носій (LOHC).....	60
2.6. Металоорганічні каркасні структури (MOF)	70
3. Застосування водню та основна проблематика.....	75
4. Сполуки на основі металогідридів як вирішення потреб відновлювальної енергетики	79
4.1. Гідриди типу AB ₅	81
4.2. Гідриди типу AB ₂	84
4.3. Гідриди типу AB	87
4.4. Гідриди типу AB ₃	89
4.5. Сплави твердого розчину.....	91
5. Підготовка зразків та дослідження характеристик.....	95
6. Розробка стартап проекту	100
6.1. Опис ідеї проекту	100
6.2. Технологічний аудит ідеї проекту	101
6.3. Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту	102
6.4. Розроблення ринкової стратегії проекту	107
ВИСНОВКИ	111
ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	112

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

SMR (steam methane reforming) – парова конверсія метану

POX (partial oxidation) – часткове окислення

ATR (autithermal reforming) – автотермальна конверсія

WGS (water-gas shift reaction) – водно-газова реакція конверсії

PS (photosystem) – фотосистема

CSP (concentrating solar power) – зберігання сонячної енергії

PEC (photoelectrochemical element) – фотоелектрохімічний елемент

COPV (composite overwrapped pressure vessels) – композитні перекриті посудини під тиском

CMH (complex metal hydrides) – комплексні металогідриди

LMH (light metal hydrides) – легкі металогідриди

CNs (carbon nanotubes) – вуглеводні нанотрубки

SWNT (single-wall carbon nanotubes) – одностінні вуглецеві нанотрубки

MWNT (multi-wall carbon nanotubes) – багатостінні вуглецеві нанотрубки

LOHC (liquid jrganic hydrogen carriers) – рідкий органічний водневий носій

MOF (metal–organic frameworks) – металоорганічні каркасні структури

SUB (secondary building unit) – вторинний блок

SEM (scanning electron microscope) – скануюча електронна мікроскопія

EDX/EDS/EDAX (energy-dispersive X-ray spectroscopy) – енергетично-дисперсійна рентгенівська спектроскопія

PCT (pressure-composition-temperature) – криві тиску-складу-температури

PCI (pressure-composition isotherm) – ізотерми тиску-складу

EPMA (electron probe micro-analyzer) – електронний мікропробний аналіз

ICP (inductively coupled plasma) – оптично емісійна спектроскопія з індуктивно зв'язаною плазмою

BSE (backscattered electrons) – детектор зворотно розсіяних електронів

NP@MOF (metal–organic frameworks as host for nanoparticles) –металоорганічні каркасні структури з іммобілізованими наночастинками

ВСТУП

Зі збільшенням світового населення, індустріалізації та урбанізації попит на енергію швидко зростає [1]. В даний час близько 85%, від загального споживання, енергії у всьому світі отримується з невідновлюваних ресурсів, а саме: з вугілля, природного газу та нафти, що сприяє екологічним питанням (глобальне потепління), економічним питанням та політичним кризам. Ці ресурси кінцеві, а їх запаси у всьому світі вичерпуються, що призводить до підвищення ціни. Виснаження кінцевих викопних палив є критичною проблемою, яку необхідно подолати для сталого енергетичного майбутнього.

Дослідження нової енергетичної системи виникло під час нафтової кризи в 1970 році, і рівень вуглекислого газу в атмосфері збільшився, що в даний час сприяє зміні клімату. Крім того, складною є розробка нових енергетичних систем з відновлюваних ресурсів [2].

Тому проводяться дослідження, метою яких є використання відновлюваних ресурсів. Ці ресурси можна використовувати для отримання водню як джерела енергії. Деякі відновлювані ресурси залежать від місця розташування, їх важко зберігати та транспортувати.

Існування водню як хімічної речовини в природі з молекулярною формулою H_2 є недоступним, і він часто є у вигляді сполук, так званих гідридів, з негативним або аніонним характером, позначається (H-). Безпосереднє виробництво водню в промисловості відбувається за рахунок парової конверсії вуглеводнів. Крім цього, до інших технологій відносяться, наприклад, електроліз та термоліз [3-5].

Водень існує в надлишку і є джерелом найбільш доступної відновлюваної енергії. Крім того, від спалювання водню утворюється лише водяна пара. Таким чином, він вважається найчистішим джерелом енергії [6]. Водень також вважається підходящим рішенням екологічних проблем, якщо він виробляється з поновлюваних ресурсів. Перевагами водню є нульові викиди парникових газів, якщо він

виробляється з використанням відновлюваної енергії та висока щільність енергії між 120 МДж / кг (Lower Heating Value, LHV) і 142 МДж / кг (Higher Heating Value, HHV) [7,8]. Можливість використання водню потребує оцінки, наприклад, можливостей зберігання, універсальності густини енергії, транспорту та впливу на навколишнє середовище.

Виробництво водню з біопаливних ресурсів вважається одним з найперспективніших методів завдяки високому вмісту органічних речовин та їх доступності. Поживні речовини, що зберігаються у харчових відходах, знаходяться у вигляді макромолекул, які потребують гідролізу в мікромолекули, перш ніж їх можна буде використовувати як мікроорганізм для отримання біопалива. Тому процес гідролізу харчових відходів розглядається як обмежувальний крок для виробництва біопалива. Хан та ін. [9-11] розробили нові методи твердотілого та темного бродіння на основі харчових відходів. Їх модель комбінованого біопроцесу дозволяє ефективно прискорити швидкість гідролізу, підвищити якість використання сировини та модифікувати вихідний біогаз. Це вважають перспективним методом отримання біогазу. Крім того, також було оцінено техніко-економічне обґрунтування запропонованого біопроцесу [10], щоб побачити ефект економічного впливу на технології виробництва водню.

Виробничі витрати на водень потрібно зменшити, щоб він міг стати загальним джерелом енергії. Отже, сучасні та майбутні енергетичні системи повинні бути економічно ефективними, практичними, надійними та мати низький вплив на навколишнє середовище [12].

1. Видобуток водню

Водень можна отримувати як за допомогою відновлюваних технологій, так і з викопного палива. Утворення водню з викопних палив може здійснюватися за допомогою парової конверсії, часткового окислення, автотермічного окислення та газифікації. Виробництво водню з відновлюваних джерел може здійснюватися шляхом газифікації біомаси/біопалива та розщепленням води сонячною енергією або енергією вітру.

1.1. Вуглеводні

Отримання водню з вуглеводню (в основному з природного газу) можна диференціювати за допомогою трьох засобів хімічних реакцій, таких як [13]: 1) Парова конверсія CH_4 (метан) (SMR), 2) Часткове окислення (POX) та 3) Автотермічна конверсія (ATR). У кожному з процесів також беруть участь інші реагенти. Наприклад, у SMR пара (інший реагент) реагує з вуглеводнем і призводить до ендотермічної реакції, або з киснем, як іншим реагентом для POX, що призводить до екзотермічної реакції. Коли дві реакції поєднуються (SMR і POX), це визначають як ATR.

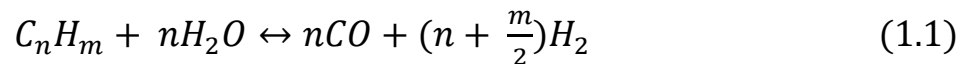
1.1.1. Парова конверсія метану (SMR)

Метод SMR дав високу ефективність отримання водню: приблизно 74% при оціночній вартості близько $1,8 \text{ кг}^{-1}$ долара [14]. Крім того, даний метод, для отримання H_2 , [15] розглядається як найдешевша комерційна пропозиція. Етапи цього процесу включають видалення домішок, каталітичну конверсію або утворення синтезованого газу (syn-gas), зміну водного газу (WGS) та метанізацію чи очищення газу. Отже, щоб отримати бажаний очищений водень і запобігти утворенню коксу на поверхні каталізатора, вибираються робочі параметри реакції конверсії при температурі 700-850 ° C, тиску 3-25 бар і співвідношенні пара/вуглець 3,5 [16]. Каталізатори, що використовуються для конверсії, можуть бути, наприклад, недорогими металами, як правило, нікелем, або дорогими металами, як правило, платиною та родієм. Однак, через сильні обмеження як маси, так і теплопередачі, ефективність

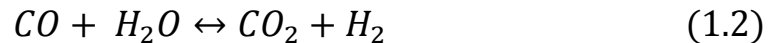
каталізатора, як правило, мінімальна і дорівнює 5%. Отже, каталізатори з недорогоцінних металів використовуються за замовчуванням [17].

Потім, утворений від хімічної реакції H_2 очищають за допомогою адсорбційної установки змінного тиску [18]. Основними хімічними реакціями для конверсії метану наступні:

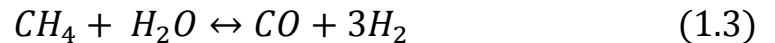
Конверсія:



WGS:



Метанізація:

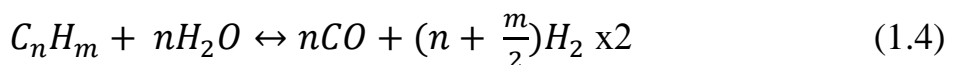


1.1.2. Часткове окислення (POX)

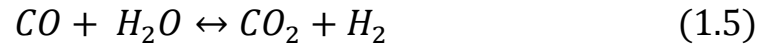
Для POX, H_2 утворюється за рахунок перетворення пари, кисню та вуглеводню. Цей спосіб можна здійснити некаталічно і каталітично. Він є більш стійким до сірки, ніж SMR, якщо експлуатується не каталітично. Однак діапазони температур становлять 1150-1315 ° C (також при 1300-1500 ° C, щоб забезпечити повну конверсію та зменшити викид вуглецю або сажі); і сировина може варіюватися від метану до важкої нафти та вугілля. Для каталітичного процесу робоча температура становить близько 950 ° C, а вихідна сировина коливається від метану до нафти.

Для POX використовують наступні реакції:

Конверсія:



WGS:



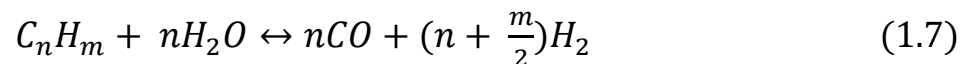
Метанізація:



1.1.3. Автотермічна конверсія (ATR)

ATR - це комбінація SMR та POX, де часткове окиснення використовується для отримання тепла, а парова конверсія для збільшення виробництва водню [19]. Таким чином, це призводить до термічно нейтрального процесу. Цей процес працює належним чином, коли співвідношення кисню та палива регулюється протягом певного проміжку часу для запобігання утворення коксу, а також для контролю температури реакції та складу газу [20]. Для реактора ATR температура на виході реактора знаходиться в діапазоні від 950 ° C до 1100 ° C з тиском газу до 100 бар.

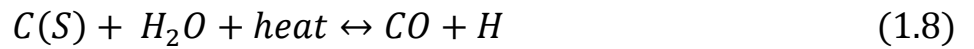
В ATR реакція риформінгу та окиснення відбувається одночасно, як показано у наступній формулі:



1.2. Вугілля

Протягом мільйонів років утворення вугілля було результатом накопиченої похованої доісторичної рослинності, включаючи торфові болота. Основна причина - накопичення осаду та рух земної кори [21]. Різні процеси газифікації вугілля також використовуються для отримання водню, такого як нерухомий шар, псевдозріджений шар або потоки, що входять у вугілля. У промисловому відношенні високотемпературний потік використовується для максимального перетворення вуглецю в газ [13]. Під час газифікації вугілля утворюються сингази разом з H_2 та CO , де H_2 видобувається і CO проходить реакцію WGS для отримання більшої кількості H_2 [13]. Реакція газифікації є ендотермічною, тому потребує тепла, і енергоємна.

Типовою реакцією при газифікації вугілля є [13]:



1.3. Використання біомаси

Іншим методом виробництва H_2 є конверсія з біомаси, яка є одним з найбільш значних екологічно чистих ресурсів. Різноманітні ресурси біомаси можуть використовуватися для перетворення на енергію, такі як: (I) енергетичні культури, (II) сільськогосподарські відходи, (III) відходи та залишки лісового господарства та (IV) відходи промислового та побутового призначення [21]. Ці методи виробництва енергії на основі біомаси в основному класифікуються на дві категорії: (I) термохімічні та (II) біологічні.

1.3.1. Термохімічний процес

Існує чотири типи термохімічних процесів: піроліз, горіння, зрідження та газифікація. Термохімічний підхід - це техніка, при якій водень та багаті воднем гази отримуються при перетворенні біомаси [22,23]. У наведених нижче пунктах буде обговорюватися лише піроліз та газифікація, оскільки це основні процеси термохімічної технології.

1.3.1.1. Горіння. Цей процес передбачає безпосереднє спалювання сировини біомаси у повітрі для отримання тепла від хімічної енергії, механічної потужності або електричної енергії біомаси за допомогою обладнання, такого як: печі, котли або парові турбіни.

1.3.1.2. Піроліз. Зазвичай температура нагріву біомаси коливається в межах від 650 K до 800 K при 0.1-0.5 МПа, а в умовах відновної атмосфери (відсутності повітря) легко можна отримати рідкі масла. Окрім твердого вугілля та газоподібних сполук [21], у цьому процесі важливим є врахування дуже важливих факторів, таких як: тип сировини, тип каталізатора, температура та час перебування на піролізі біомаси [24,25]. Методи піролізу біомаси поділяються на категорії: (I) техніка повільного піролізу та (II) швидка техніка (спалаху) піролізу. Повільний піроліз навряд чи можна використовувати, оскільки продукти в основному складають деревне вугілля. При швидкому піролізі біомаса швидко нагрівається до більш високої температури за

відсутності повітря, утворюючи пари, що конденсуються до темно-коричневої рухливої біорідини [26].

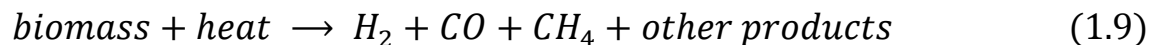
Далі представлені продукти швидкого піролізу в газоподібній, рідкій і твердій фазах:

I. Газоподібні продукти, включаючи водень, метан, CO, CO₂ та деякі інші гази; враховуючи органічну природу біомаси для методики піролізу.

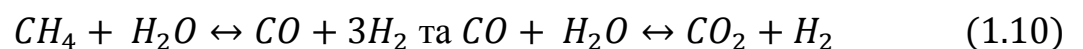
II. Рідкі продукти, включаючи дьоготь та олію, які залишаються в зрідженому вигляді при кімнатній температурі, як ацетон, оцтова кислота тощо.

III. Тверді продукти - в основному складаються з вуглецю, чистого вуглецю та деяких інших інертних матеріалів.

Для швидкого піролізу, при достатній високій температурі та перебуванні у нестабільній фазі, H₂ можна генерувати наступним чином



Пари метану та інших вуглеводнів, що утворюються в результаті швидкого піролізу, можуть бути перероблені для отримання більшої кількості H₂ методом парової конверсії з подальшою реакцією WGS:



Вироблені нафтопродукти, окрім газифікованих, додатково відокремлюються виходячи з їх розчинності, в якій розчинна фракція переробляється для виробництва H₂ задля збільшення загальної кількості H₂. З іншого боку, для адгезивного складу краща нерозчинна фракція. 90% водню (максимальна кількість продукту реакції) можна досягти при піролізі якщо застосовувати Ni в якості каталізатора [27].

Параметри управління, такі як температура, швидкість нагрівання/охолодження, час перебування та тип каталізатора, є життєво важливими в процесі піролізу (на користь газоподібних продуктів) для отримання H₂ [28]. Виходячи з обраних типів реактора та

режимів передачі тепла, параметри керування можна регулювати [29], як показано в Таблиці 1.1.

З іншого боку, одержання H_2 від піролізу можна узагальнити за трьома основними категоріями. Перша категорія - каталітичний піроліз шляхом розкладу маси/біомаси каталізатора при безперервній подачі та реакторі з киплячим шаром [30]. Це призводить до отримання понад 50% моль H_2 загального складу газу. Друга категорія - каталітична парова конверсія піролізних рідин (біомасла) за допомогою піролітичної реакції та оптимізація вмісту газу N_2 та O_2 піролітичного біомасла. Конверсія та вихід H_2 зменшуються, оскільки реакція включає деякі останні дослідження поточної риформізації летучих речовин з швидкого піролізу біомаси [32-34] за допомогою дослідження впливу параметрів конверсії (температури, простору, часу та співвідношення пара / біомаса) . Як вирішення оперативних проблем, пов'язаних з переробкою біомасла, з використанням безперервної методики двоступеневої піролізної конверсії.

Таблиця 1.1. Типи піролізного реактора, режими теплопередачі та їх характерні особливості [29]

Тип реактора	Режим теплопередачі	Типові особливості
Аблятивний	Провідність: 95% Конвекція: 4% Випромінювання: 1%	<ul style="list-style-type: none"> Здатний приймати оброблену великогабаритну сировину Висока механічна зносостійкість від біомаси

		<ul style="list-style-type: none"> • Компактна конструкція • Не потрібний теплообмінний газ • Транспортний газ у вигляді твердих частинок, зазвичай, не потрібний • Складність в теплопостачанні
Псевдозріженого шару	Провідність: 90% Конвекція: 9% Випромінювання: 1%	<ul style="list-style-type: none"> • Більш високі швидкості теплопередачі • Пряма подача тепла до псевдоскрапленого газу або шару • Обмежений знос напівкоксу • Гарне тверде змішування • Проста конфігурація реактора • Обмеження розміру часток (<2 мм) в мінімальну величину

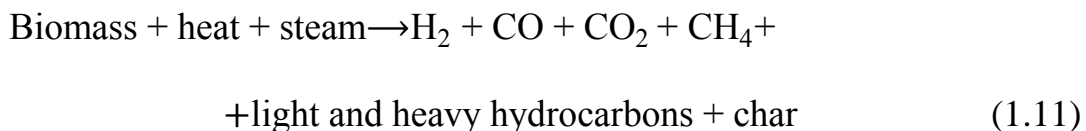
Циркулюючого псевдозріженого шару	Провідність: 80% Конвекція: 19% Випромінювання: 1%	<ul style="list-style-type: none"> • Більш високі швидкості теплопередачі • Високовуглецева форма біомаси і обвуглювання • Потрібно відокремлювати напівкокс / твердий теплоносій • Необхідна рециркуляція твердих речовин • Збільшена складність системи • Максимальний розмір частинок до 6 мм • Можливе розщиплення рідин гарячими твердими речовинами. • Можлива каталітична активність від гарячого напівкоксу • Великий знос реактора
Захопленого потоку	Провідність: 4% Конвекція: 95% Випромінювання: 1%	<ul style="list-style-type: none"> • Низькі швидкості теплопередачі

		<ul style="list-style-type: none"> • Розміри частинок повинні бути <2 мм • Обмежене змішування твердої речовини і газу
--	--	---

Rabah та ін. [35] продемонстрували, що деякі неорганічні солі (хлориди, карбонати і хромати) позитивно впливають на швидкість реакції піролізу. Широке дослідження були також проведені на різних типах каталізаторів, наприклад, каталізатори на основі Ni [36], цеоліту Y-типу [37], K_2CO_3 , Na_2CO_3 і $CaCO_3$ [38], різних оксидів металів, наприклад, Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 [39] і Cr_2O_3 [38], доломіту і CaO [40,41], щоб побачити вплив на розкладання вуглеводнів в смолі.

Крім Ni (благородного металу), існують і більш ефективні каталізатори такі як Ru і Rh. Однак ці благородні метали дорогі і, отже, вони не використовуються широко [42]. Крім того, досліджуються різні види сировини, такі як сільськогосподарські відходи [43], шкаралупа арахісу [27], відходи, що утворюються після споживання, такі як пластик, мастила, змішана біомаса, синтетичні полімери [44] і рапс [45] для виробництва H_2 з піролізу. Реактори з псевдозрідженим шаром використовуються для протидії осадженню напівкоксу і коксу на поверхні каталізатора, адже осадження призводить до зниження ефективності конверсії [46,47].

1.3.1.3. Газифікація. Цей процес відбувається при більш високій температурі (вище 1000 K), тому біомаса може бути перетворена в газ. Частинки піддаються частковому окислення, утворюючи газ і деревне вугілля [48]. H_2 , CO , CO_2 і CH_4 виробляються в результаті відновлення деревного вугілля. На рисунку 1.1. показана блок-схема цього процесу перетворення. Основна реакція хімічного процесу наведена далі:



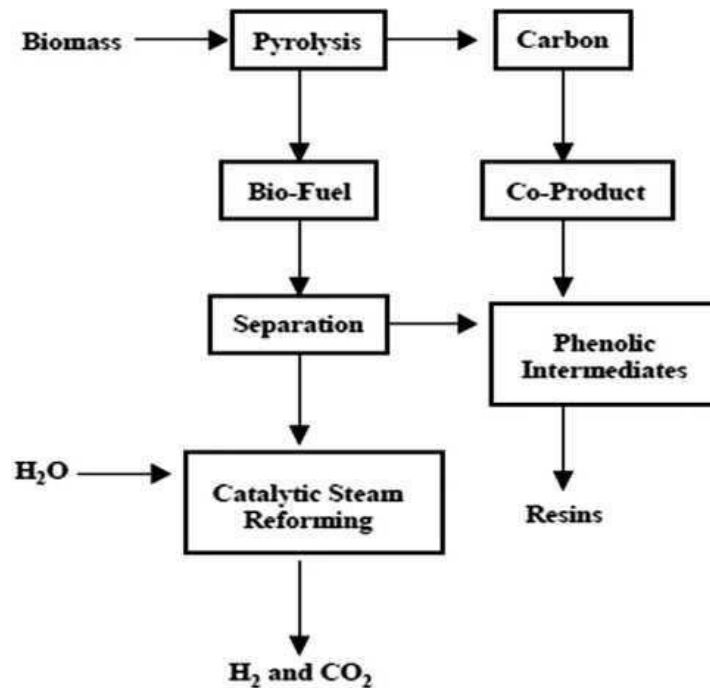


Рисунок 1.1. Перетворення біомаси в водень шляхом піролізу з використанням стратегії побічних продуктів

У порівнянні з піролізом, кисень необхідний для газифікації твердої біомаси. Основною метою газифікації є отримання газоподібних продуктів, тоді як піроліз спрямований на отримання як біомасла, так і деревного вугілля. Що стосується газифікованого продукту в біомасі, він повинен піддаватися повторному утворенню пари для генерації водню; більш того, цей процес може бути пізніше поліпшений реакціями WGS. Обмеженнями процесу газифікації є низький тепловий ККД, і волога, що міститься, повинна бути повністю випарувана в максимально можливій мірі [48]. Є три основних типи реакторів: нерухомого шару, псевдоскрапленого шару і непрямий газогенератор, що використовуються для газифікації біомаси.

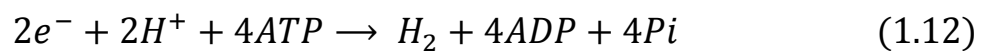
Однак деякі важливі параметри, такі як тип біомаси, розмір часток, температурні діапазони/швидкості, відношення пари до біомаси та типи каталізаторів, впливають на відсоток виходу водню [20]. Основними проблемами для газифікації біомаси є, головним чином, низька теплова ефективність через вміст вологи. Процес газифікації можна використовувати тільки для біомаси з вологістю менше 35% [48]. Газифікація

може потім утворювати смолисті аерозолі і полімеризуватися до більш складної структури, яка несприятлива для парової конверсії [49], утворювати золу, яка призводить до осадження, спікання, зашлакованості, забруднення і агломерації в реакторі [50,51].

1.3.2. Біологічний процес

В останні роки дослідження біологічного виробництва H_2 привернули до себе увагу, так як вони, в основному, працюють при температурі і тиску навколишнього середовища, а отже потрібно менше енергії. Крім того, вони складаються з відновлювальних енергетичних ресурсів, що є невичерпними і, тим більше, сприяють процесу переробки відходів, адже вони також можуть використовувати різні відходи в якості сировини. Біологічні процеси в основному поділяються на п'ять типів; (а) прямий біофотоліз, (б) непрямий біофотоліз, (в) біологічна реакція WGS, (г) фотоферментація і (е) ферментація [52].

Майже всі біологічні процеси добре контролюються під час вироблення H_2 ферментів, таких як гідрогеназу і нітрогеназу. Основними компонентами нітрогенази є білок MoFe і білок Fe. З можливістю використання в нітрогеназі аденозинтрифосфату магнію (MgATP) і електронів для відновлення різних субстратів (збагачення протонами), він може виробляти водень, як показано далі [53]:



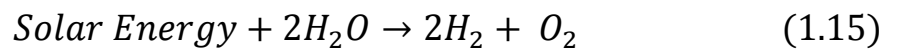
де ADP і Pi відносяться до аденозиндифосфату і неорганічного фосфату відповідно. Більшість фотосинтетичних мікроорганізмів містять гідрогенази, і гідрогенази можуть бути далі класифіковані як: (I) поглинаючі гідрогенази і (II) оборотні гідрогенази. Для поглинаючих гідрогеназ, а саме NiFe гідрогенази і NiFeSe гідрогенази, обидві можуть діяти в якості основних каталізаторів для споживання водню в такий спосіб:



Тим часом, з огляду на робочі умови, оборотні гідрогенази мають здатність продукувати H_2 і споживати його,



1.3.2.1. Прямий фотобіоліз. Прямий фотобіоліз є ще одним типом біологічного процесу, показаного на рисунках 1.2 і 1.3, в яких сонячна енергія перетворюється в хімічну енергію за допомогою фотосинтетичних систем мікроводоростей з утворенням H_2 [49]. Його формула



Весь процес фотосинтезу складається з двох систем: (I) фотосистеми I (PSI), яка виробляє відновник для відновлення CO_2 , і (II) фотосистеми II (PSII), що розщеплює воду і виділяє кисень. Для фотобіоліза відновлення CO_2 може бути отримано з PSI або H_2 , що можуть бути отримані в присутності гідрогенази з двох фотонів води. У порівнянні з зеленими рослинами, де зустрічається тільки CO_2 , в мікроводоростях як зелені водорості або ціанобактерії (синьо-зелені водорості), може відбуватися розщеплення води, що призводить до утворення водню. Це пов'язано з наявністю гідрогенази в мікроводоростей. Однак, коли вміст кисню перевищує 0,1%, здатність гідрогенази продукувати водень стає обмеженою. Отже, вміст кисню має бути збережено [42]. Таблиця 1.2 ілюструє порівняння методів виробництва H_2 .

За літературними даними [55-59], більш високий відсоток продукції H_2 може бути отриманий з синтезованих та мутованих мікроводоростей, так як, в результаті мутації, вони можуть переносити O_2 .

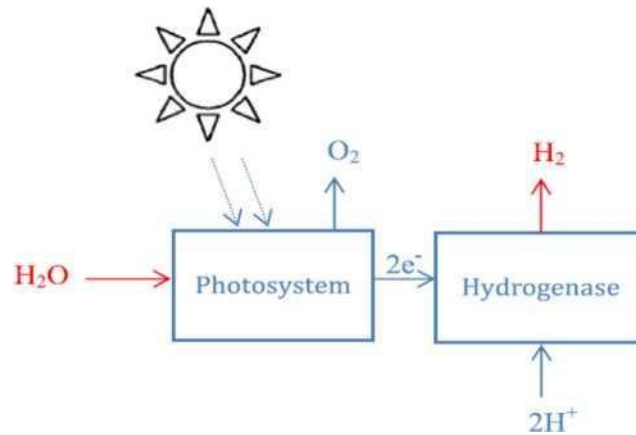


Рисунок 1.2. Схема прямого біофотолізу [54].

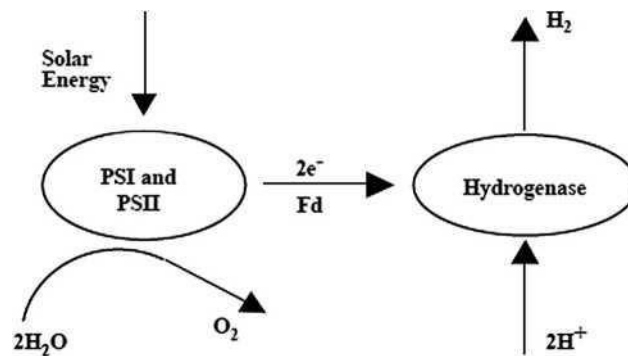
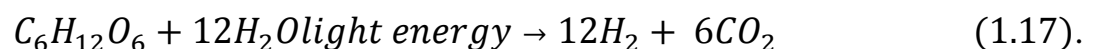
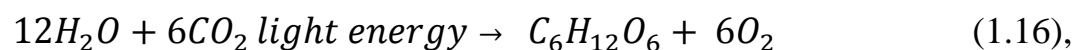


Рисунок 1.3. Прямий біофотоліз [49]

1.3.2.2. Непрямий фотобіоліз. Ні і співавт. [49] використовували непрямий фотобіоліз, представлений на Рисунку 1.4. Він включає чотири основні етапи, як показано на Рисунку 1.5.: (I) метод фотосинтезу у виробництві біомаси, (II) концентрація біомаси, (III) аеробна темна ферментація, що дає (4 моль водню на моль) і, нарешті, (IV) перетворення 2 моль ацетатів в H_2 .

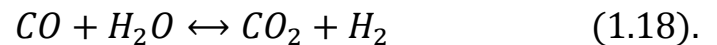
Виробництво водню за допомогою непрямого біофотолізу з використанням ціанобактерій (синьо-зелених водоростей) можна спостерігати за допомогою наступних реакцій [52]:



У дослідженні за непрямим біофотолізом з ціанобактерій *gloeocapsaalpicola* Troshina та ін. [61], виробництво водню було оптимізовано шляхом збереження значення рН між 6,8 і 8,3. Крім того, виробництво водню подвоюється з підвищенням температури від 30 до 40 ° С.

Однак проблеми використання непрямого біофотолізу для виробництва водню полягають в тому, що продукт реакції є не значним, відходи не утилізуються і для отримання достатнього сонячного світла (його впливу) потрібна значна площа поверхні.

1.3.2.3. Біологічна WGS. Застосовуючи монооксид вуглецю (CO) в якості єдиного джерела вуглецю, деякі фотогетеротрофні бактерії, такі як *Rhodospirillum rubrum*, можуть виживати в темряві, генеруючи АТР, з'язуючи окиснення CO з відновленням H^+ отримуючи H_2 [62].



Протягом реакції WGS ростуть такі організми, як грамнегативні бактерії (*R. rubrum* і *Rubrivaxgelatinosus*) і грампозитивні бактерії (такі як *Carboxydo thermushydrogenoformans*), що робить процес сприятливим для продукції H_2 [63]. Мета цього процесу полягала в тому, щоб визначити, чи існує відповідний організм з високим поглинанням CO, і розрахувати швидкість продукції H_2 . Згідно Kerby та ін. [62], в процесі темної ферментації, в анаеробних умовах з наявністю більшої кількості N_2 час подвоєння *R. rubrum* становило менше 5 годин з урахуванням попередньої реакції. Однак для вирощування *R. rubrum* потрібно світло, і якщо середній парціальний тиск CO перевищує 0,2 атм, це буде перешкоджати утворенню водню. Інший тест був проведений Jung та ін. [64], використовуючи нову хемотеротрофну бактерію *Citrobacter* sp. Y19 для отримання H_2 з використанням реакції WGS. Автор виявив, що в *Citrobacter* sp. активність продукування водню Y19 була в три рази вище, ніж у *R. rubrum*.

Wolfrum та ін. [65] також провели поглиблене дослідження, ціль якого було порівняння біологічної реакції WGS з традиційними процесами WGS, і вони виявили, що біологічна WGS економічно конкурентоспроможна, з огляду на 3% CH_4 і в порівнянні з термохімічним процесом WGS. Крім того, вартість біологічного WGS дешевше через ліквідацію реформатора і супутнього устаткування.

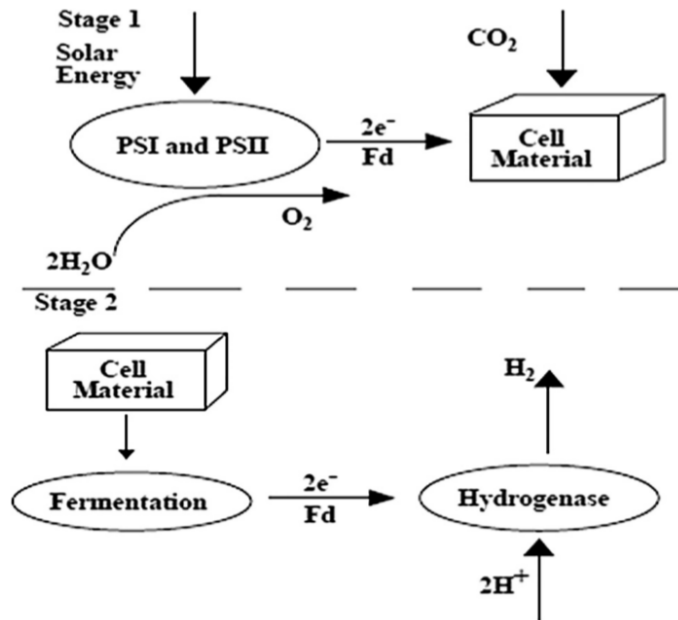


Рисунок 1.4. Непрямий біофотоліз [49]

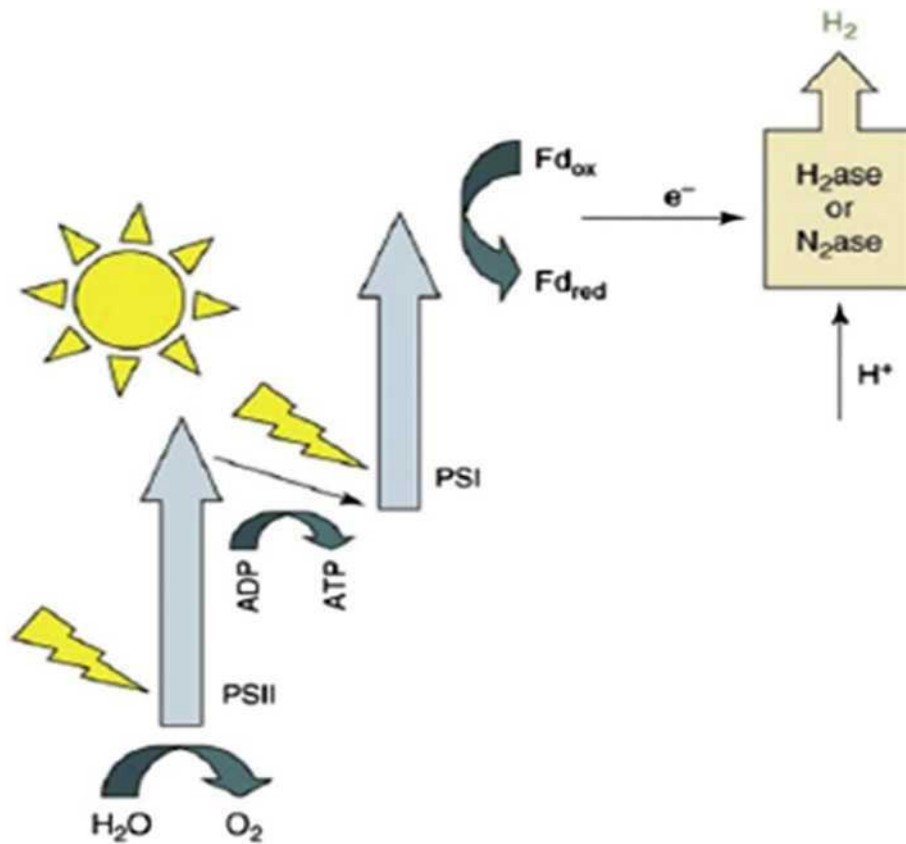


Рисунок 1.5. Біофотоліз зелених водоростей і ціанобактерій [60].

1.3.2.4. Фото-бродіння. Завдяки використанню сонячної енергії і органічних кислот або біомаси і дії нітрогенази, водень може продукуватися фотосинтезуючими бактеріями в процесі, відомому як фотоферментація, як показано на Рисунку 1.6.

У цьому процесі збирають світло пігменти, такі як хлорофіли, вони прибирають світлову енергію, яка передається мембранним реакційним центрам, а також фотолітичним рослинам. Молекули води розщеплюються на протони, електрони і кисень в залежності від конверсії сонячного світла [49]. Крім того, основним недоліком цього процесу стали інбіофотоліз, використання ферменту нітрогенази з високою потребою в енергії, малоефективне перетворення сонячної енергії і необхідність детальної анаеробної роботи з фотобіореактором, які охоплюють великі площі [66]. Отже, в найближчому майбутньому процеси фотоферментації НЕ будуть конкурентоспроможними методом отримання H_2 .

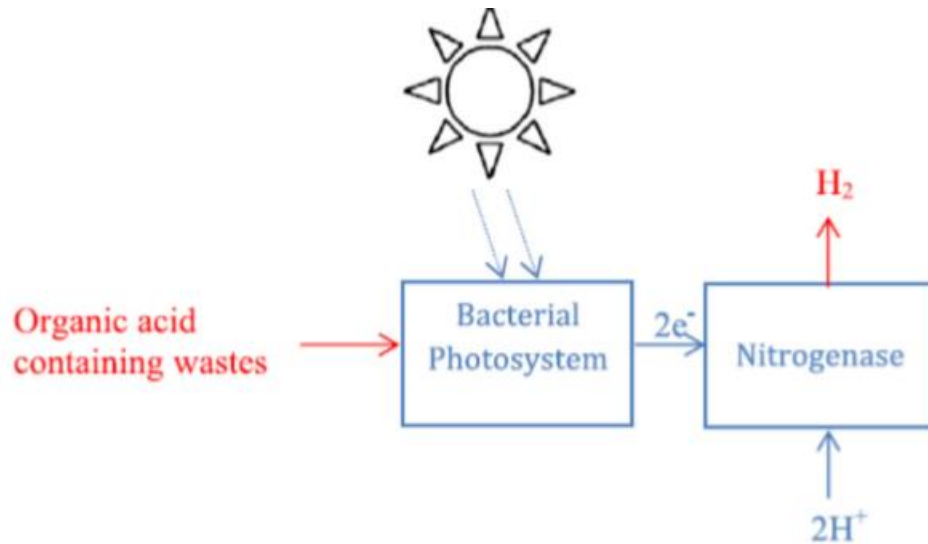
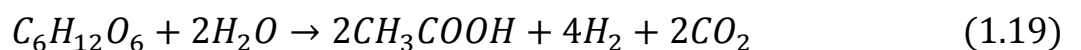


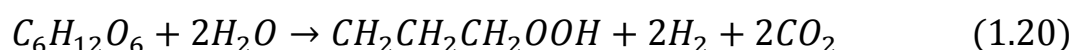
Рисунок 1.6. Технологічна схема процесу фотоферментації [54].

1.3.2.5. Темнове бродіння. Темна ферментація в основному фокусується на ферментації анаеробними бактеріями, а також деякими мікроводоростями, такими як зелені водорості, як на рис. 5, або на багатих вуглеводами субстратах в безкисневих умовах для отримання H_2 при температурі від $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, особливо в темряві [67]. Основні етапи процесу з використанням темної ферментації для отримання H_2 чітко показані на Рисунку 1.7.

Темна ферментація відрізняється від процесу біофотоліза, в результаті якого виробляється тільки H_2 , зокрема, продуктами реакції. Вихідними речовинами є H_2 і CO_2 в поєднанні з іншими газами, такими як CH_4 або H_2S , вміст яких залежить від процесу реакції і використаного субстрату. Реакції темної ферментації можна спостерігати, як показано нижче, при використанні глюкози в якості модельного субстрату утворюється максимум 4 моль H_2 на моль глюкози, коли кінцевим продуктом є оцтова кислота:



2 моля H_2 утворюється, якщо кінцевий продукт являє собою бутират



Однак цей процес, на практиці, дає продукти, що містять як бутират, так і ацетат [57]. Для процесу темної ферментації на отриману кількість H_2 впливає значення рН, час гідравлічного утримання і парціальний тиск газу. Отже, парціальний тиск H_2 має підтримуватися, щоб запобігти утворенню відновленого субстрату, як в лактату і етанолі [68,69]. Також, необхідно підтримувати значення рН між 5 і 6 [70-72] і підтримувати оптимізоване значення HRT 0,5 дня для досягнення максимальної продукції H_2 [73].

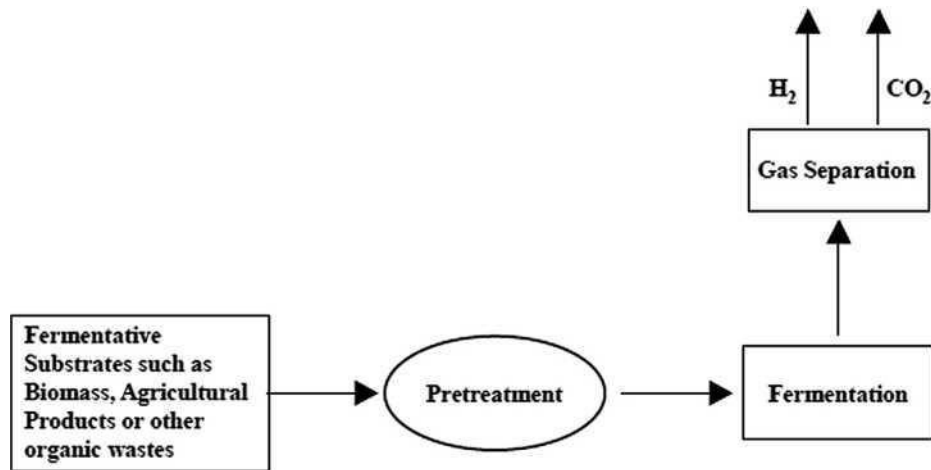


Рисунок 1.7. Схема процесу Темнове бродіння [54].

Темна воднева ферментація також має кілька переваг у порівнянні з деякими іншими біологічними методами виробництва H_2 , такими як фотосинтез і фотоферментація через його здатність генерувати водень безперервно без присутності світла, а також з більш високою кількістю вироблення H_2 , простотою техніки, більш низькими (чистими) витратами енергії і використання менш цінних відходів в якості сировини [49].

Таблиця 1.2. Порівняння між мікроорганізмами дикого типу і їх мутантами в виробництві водню

Мікроорганізм	Порівняння між мікроорганізмами дикого типу і мутантами в виробництві водню	Посилання
<i>Azotobacter vinelandii</i>	Окислення H_2 / виділення H_2 Дикий тип: інактивація O_2 ферменту дикого типу викликає приблизно однакове зниження як активності виділення, так і окислення, і більш ефективного каталізування окислення H_2 , ніж мутанти Мутанти мають приблизно однакову активність окислення і виділення H_2	[55]
<i>Rhodobacter capsulatus</i>	Водень з малату Дикий тип: виявляють високу гідрогеназну активність, особливо з урахуванням джерел вуглецю і азоту. Мутанти майже не виявляють гідрогеназну активність (дефіцит гідрогенази)	[56]
<i>Anabaena</i>	Мутанти демонструють більш високу сприйнятність до O_2 в порівнянні з <i>Anabaena</i> дикого типу	[57]
<i>Rhodobacter sphaeroides</i>	У мутантів цикл вироблення H_2 в 1,5 рази частіше та вони виробляють на 50% більше H_2 ніж дикі види	[58-59]

1.4. Сонячна енергія

Одним з методів отримання водню є використання сонячної енергії, що класифікується на чотири основні типи, а саме; фотоелектричний, використання сонячної теплової енергії, фотоелектроліз і біофотоліз [74].

Використання фотоелектричних елементів, показаних на Рисунку 1.8, для виробництва H_2 з води електролізом почалося в 1970 році, коли електрична енергія, перетворена фотоелементами з сонячної енергії, була використана для електролізу води [75-78]. В даний час ефективність фотоперетворювача становить близько 20%, а ефективність електролізерів - близько 80%. Крім того, ефективність перетворення сонячної енергії становить близько 16% [79,80].

Ця технологія стикається з деякими проблемами, такими як вартість фотоелементів; а для великомасштабного виробництва споживана енергія, витрати і технічне обслуговування системи повинні бути скорочені (див. Таблиці 1.3 і 1.4). Крім того, енергоефективність, безпека, довговічність і надійність технології вимагають подальшого вивчення та вдосконалення [82,83]. Dincer і ін. [84] вдалося мінімізувати вартість фотоелементів, яка безперервно знижувалася з 12 дол. США в 1998 р до 8 дол. США в 2008 р, а діапазон ефективності збільшився з 12% до 15% для кремнієвого сонячного елемента і може досягати 25% до 30% для газового сонячного елемента.

Для виробництва H_2 з використанням фотоелементів, в сонячному тепловому водневому виробництві також використовуються аналогічні процедури, за винятком того, що сонячна енергія збирається і концентрується (CSP), щоб отримати високотемпературні джерела тепла (більше 2500 K) для ендотермічної реакції розкладання H_2O . Використовуючи дану методику вода дисоціює на H_2 і O_2 за один крок [85].

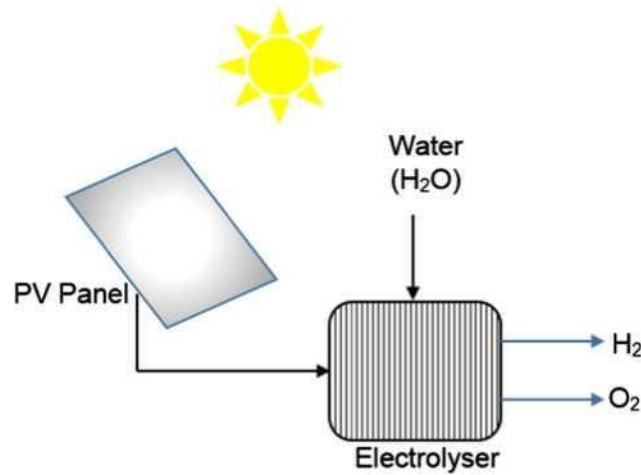


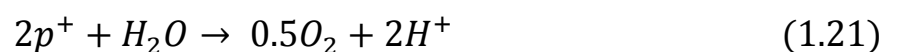
Рисунок 1.8. Схема фотоелектричної системи отримання водню [81].

Під час фотоелектролізу вода безпосередньо розкладається на H_2 і O_2 за використанням сонячного світла, а використовуваний напівпровідник подібний до фотовольтаїчної комірки [86] і включає використання гетерогенного фотокаталізатора на одному з електродів, що піддаються впливу сонячного випромінювання [84], фотоелектрохімічний елемент (ПЕС) являє собою єдине ціле, оскільки він об'єднує як систему поглинання сонячної енергії, так і систему електролізу води [87]. Механізм виробництва H_2 для фотоелектролізу:

- Фотон з достатньою енергією буде генерувати електронно-діркову пару
- Електрика генерується з потоку електронів в хімічній реакції від анода до катода
- Вода потім розкладається на іони H^+ і O_2
- Іони H^+ відновлюються на катоді з утворенням H_2
- Продукти реакції у газовому стані відокремлюються, оброблюються і зберігаються

ПЕС складається з двох різних електродів, фотокатода та фотоанода, в яких процес відновлення і процес окиснення води відбувається наступним чином:

Реакція на аноді:



Реакція на катоді:



Для систем PEC отримана ефективність перетворення енергії (див. Таблицю 1.3) в основному визначається властивостями фотоелектродних матеріалів [75,76], а характеристики ефективного фотоелектроду вимагають високої стабільності, недорогого матеріалу, низькою зони провідності і повинні мати найбільшу здатність поглинання при генерації фотонів в сонячному спектрі. Крім того, основні переваги та недоліки обраного виробництва водню можна легко побачити в Таблиці 1.5.

Таблиця 1.3. Порівняння вищезазначених процесів виробництва водню; їх ефективностей та розвитку технології.

Процес	ККД (%)	Етап розвитку	Посилання
Парова конверсія	70-85	Комерція	[88]
	74-85		[54]
Часткове окислення	60-75	Комерція	[88]
Автотермічна конверсія	60-75	Короткотривалий	[88]
Піроліз біомаси	35-50	Дані відсутні	[54]
Газифікація біомаси	35-50	Комерція	[89-91]
Біофотоліз	0,5	Довготривалий	[92]
	10	Дані відсутні	[54]
Темнове бродіння	60-80	Довготривалий	[90,93]
Фотоферментація	0,1	Довготривалий	[89,90]

Фотоелектроліз	0,06	Дані відсутні	[54]
----------------	------	---------------	------

Таблиця 1.4. Порівняння вищезазначених процесів виробництва водню; їх сировину, капітальну вартість та вартістю виготовленого водню.

Процес	Джерело енергії	Вихідна сировина	Капіталь на вартість (М \$)	Вартість водню (дол. США на кг)	Пос.
Парова конверсія із захватом та зберіганням CO ₂ (CCS)	Стандартне викопне паливо	Природний газ	226,4	2,27 1,22	[54] [20]
Парова конверсія без CCS	Стандартне викопне паливо	Природний газ	1807	2,08 1,03	[54] [20]
Газифікація вугілля з CCS	Стандартне викопне паливо	Вугілля	545,6	1,63 1,03	[54] [20]
Газифікація вугілля без CCS	Стандартне викопне паливо	Вугілля	435,9	1,34 0,96	[54] [20]
Автотермічна конверсія з CCS	Стандартне викопне паливо	Природний газ	183,8	1,48	[54]

Піроліз біомаси	Внутрішньо генерований пар	Деревна біомаса	53,4	1,25-2,20 3,8	[54] [20]
Газифікація біомаси	Внутрішньо генерований пар	Деревна біомаса	149,3	1,77-2,05 4,63	[54] [20]
Прямий біофотоліз	Сонце	Вода + водорості	50	2,13	[54]
Непрямий біофотоліз	Сонце	Вода + водорості	135	1,42	[54]
Темнове бродіння	-	Органічна біомаса	-	2,57	[54]
Фотоферментація	Сонце	Органічна біомаса	-	2,83	[54]
Фотоелектроліз	Сонце	Вода	-	10,36	[54]

Таблиця 1.5. Порівняння вищезазначених процесів виробництва водню; їх загальні переваги та недоліки [86,91,94–96].

Процес	Переваги	Недоліки
Парова конверсія	Найбільш розвинена технологія у індустрії; є існуюча інфраструктура Не потребує кисню Низька робоча температура Гарне співвідношення H_2/CO	Викиди CO_2
Часткове окислення	Низькі вимоги до десульфурації	Низьке співвідношення H_2/CO Висока робоча температура

	Без каталізатора Низький вміст метану Існуюча інфраструктура і технології масового виробництва	Складний процес обробки
Автотермічна конверсія	Низька температура процесу в порівнянні з РОХ Низький вміст метану Існуюча інфраструктура і технології масового виробництва	Потрібен повітря і O_2 зокрема Нова технологія
Піроліз біомаси	Велика кількість і дешевизна сировини; CO_2 нейтральний процес	Утворення смол; Вміст H_2 залежить від доступності сировини та домішок
Газифікація біомаси	Велика кількість і дешевизна сировини; CO_2 нейтральний процес	Утворення смол; Вміст H_2 залежить від доступності сировини та домішок
Біофотоліз	Побічним продуктом є O_2 ; CO_2 споживається; процес проходить в м'яких умовах Велика кількість сировини	Потрібно сонячне світло; низькі показники та кількість утвореного H_2 ; дорога сировина; чутливий до O_2 ; потрібен великий об'єм реактора
Темнове бродіння	Простота; H_2 виробляється без світла; сприяє переробці відходів; відсутність O_2 ; CO_2 нейтральний процес Можна використовувати різні види відходів Проста реакторна техніка Високі показники виробництва	Видалення жирних кислот; низькі показники та кількість утвореного H_2 , низька ефективність конверсії; потрібен великий об'єм реактора Низьке видалення COD Потрібні різноманітні реактори для виробництва продукту

		Велика кількість побічних продуктів
Фотоферментація	Можливість використання різних органічних відходів та стічних вод; CO ₂ нейтральний процес; сприяє переробці відходів Майже повне перетворення субстрату	Потрібно сонячне світло; низькі показники та кількість утвореного H ₂ ; низька ефективність конверсії; чутливий до O ₂ ; потрібен великий об'єм реактора
Фотоелектроліз	Велика кількість сировини; Емісія відсутня; Побічним продуктом є O ₂	Низька ефективність конверсії; потрібно сонячне світло; неефективні фотокаталітичні матеріали

2. Зберігання та транспортування водню

Великомасштабна галузева політика використання водню вимагає хорошої упаковки, зберігання і транспортування від виробничої площадки до користувачів. Отже, необхідно провести дослідження, щоб гарантувати, що матеріал для зберігання H_2 , приклади якого представлені на Рисунку 2.1, є безпечним, надійним і економічно ефективним.

Не тільки традиційні методи зберігання з газовими балонами високого тиску (стиснений водень) і рідкого водню; фізична сорбція H_2 на матеріалах з високою питомою поверхнею розглядаються вченими. Також, детально досліджують інтеркаляцію водню в металах і комплексних гідридів, і, взагалі, розглядається питання зберігання H_2 на основі металів [97].

Одним з найбільш важливих критеріїв зберігання водню є оборотність поглинання і виділення. Таким чином, критерій оборотності виключає всі ковалентні і споріднені сполуки водень-вуглець, оскільки H_2 виділяється тільки в тому випадку, якщо він нагрівається до підвищених температур вище $800^\circ C$, в іншому випадку вуглець окислюється [97].

2.1. Стиснутий газ

Звичайний метод зберігання H_2 полягає в стисненні газоподібного водню в газових балонах високого тиску з максимальним робочим тиском 20 МПа [99]. Водневі цистерни в даний час працюють під тиском в діапазоні 5000-10 000 фунтів на квадратний дюйм [100]. Стиснутий водень є високоефективною методологією зберігання водню і щільності енергії з урахуванням об'ємного збільшення зі збільшенням тиску газу.

Необхідно звернути увагу, що цільова ефективність газу залежить від гравіметричних і об'ємних параметрів.

Використання посудини під тиском для зберігання H_2 вперше було засвідчено в 1880 році. Водень зберігався в посудинах з кованого заліза під тиском 12 МПа [101]. В

даний час стиснений водень може зберігатися в 4 різних типах посудин високого тиску, які представлені на Рисунку 2.2. Металева посудина високого тиску типу I в основному використовується для промислового застосування з тиском 20-30 МПа. Цей тип має обмеження в ефективності зберігання, він може зберігати тільки близько 1 мас. % H_2 . Тип II, де циліндрична частина посудини обмотана композитом з волокнистої смоли; Тип III і тип IV - це посудина високого тиску на основі композитних матеріалів (дизайн COPV), як показано на Рисунку 2.3, в якому композити виготовляються з пластмасових або вуглецевих волокон, що впресовані в полімерну матрицю. Різниця між типом III і типом IV полягає в механічному опорі, зазвичай він більше 5%, це обумовлено вкладишем, зазвичай металевим, для посудини високого тиску типу III; а для посудини під тиском типу IV гільза в основному полімерна і рідко буває надзвичайно тонким металом [101].

Ідеальними характеристиками матеріалу для посудини високого тиску є [97]: (I) Висока міцність на розрив, (II) Низька щільність і (III) Здатність не вступати в реакцію з воднем і не дозволяти йому дифундувати.

На Рисунку 2.4. показано співвідношення між об'ємними щільностями водню, що зберігається в балонах, співвідношення товщини стінок до зовнішнього діаметру посудини під тиском виготовленої із нержавіючої сталі, що має межу міцності на розрив 460 МПа.

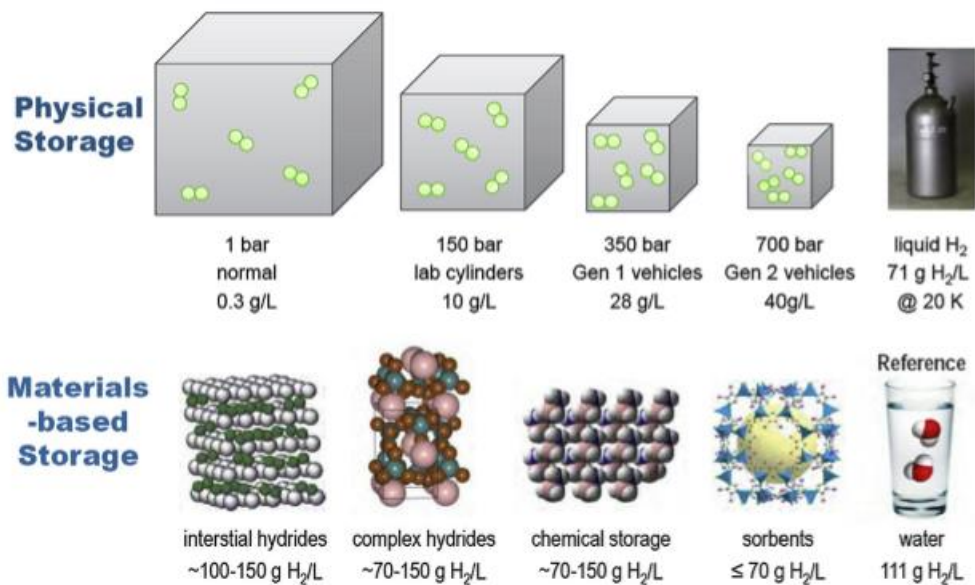


Рисунок 2.1. Ємність водню за різних систем його зберігання [98].

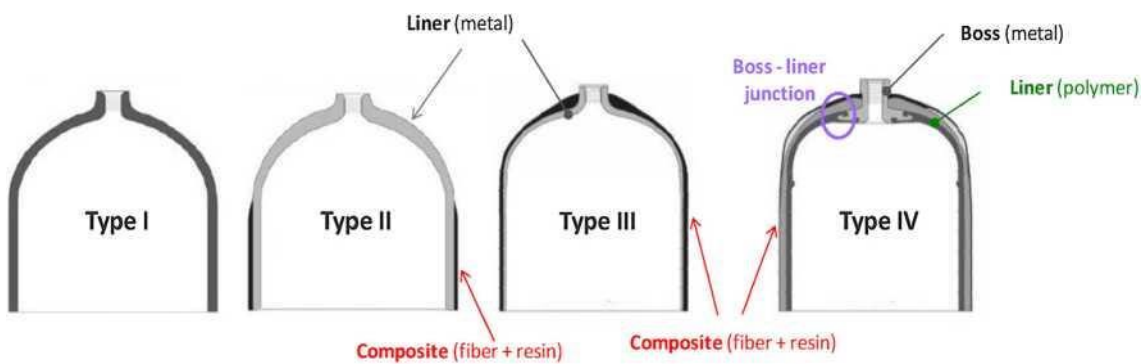


Рисунок 2.2. Різні типи балонів зі стисненим воднем [101].

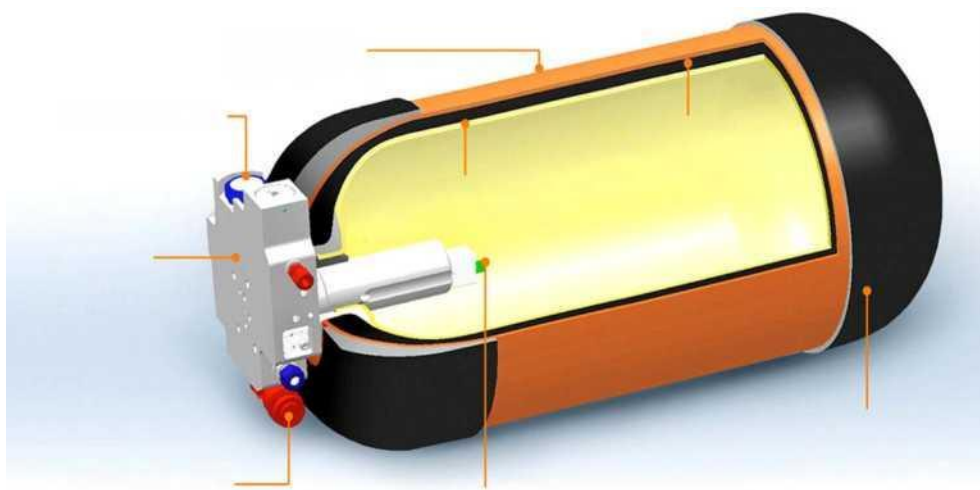


Рисунок 2.3. Посудина під тиском типу IV для зберігання стисненого водню [102].

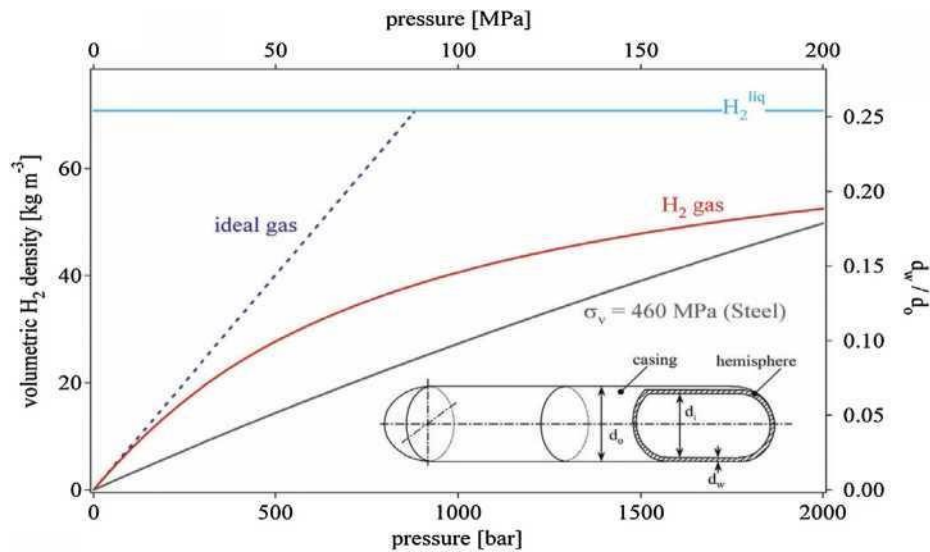


Рисунок 2.4. Взаємозв'язок між товщиною судини і об'ємною щільністю водню [97].

2.2. Зріджений водень

Ще одна передова технологія, в той же час одна з основних технологій зберігання H_2 - це скраплення водню при $-253^\circ C$. Цей процес вимагає значних витрат енергії і часу, і втрачений вміст зберігаємої для цього енергії оцінюється в 40%, на відміну від енергії, втраченої для стисненого водню, близько 10%. Перевагами зрідженого водню (криогенного водню) є висока щільність рідини і ефективність зберігання. [101]

Для досягнення температури $-253^\circ C$ посудини повинні бути ефективно ізольовані, що досягається за допомогою зовнішньої захисної оболонки і внутрішньої посудини під тиском. Теплопровідність між внутрішньою посудиною і захисною посудиною може бути зведена до мінімуму при нанесенні перліту або обмотці його шарами алюмінієвої плівки. Це обмежує використання криогенного водню в якості вбудованого сховища, замість цього він використовується для доставки газу з використанням танкерів з ємністю понад 60000 л [101]. Крім того, швидкість випаровування водню залежить від геометричних факторів, таких як розмір, форма, товщина, довжина і теплоізоляція посудини [97]. Отже, він може зберігатися тільки у відкритій системі.

Інший метод зберігання H_2 полягає в використанні методу кріокомпресованого зберігання, в якому об'єднуються як властивості стисненого газоподібного водню, так і криогенного водню. Цей метод використовується для мінімізації швидкості википання водню і в той же час для підтримки високої щільності енергії. Кріокомпресована посудина має бути здатна зберігати водень за криогенної температури (20 K) і високому тиску, не менше 30 МПа, як показано на Рисунку 2.5. [101].

Обмеженнями в цих технологіях зберігання H_2 є щільність енергії за обсягом, вартість судини під тиском і швидкість процесу заряду та вивільнення H_2 . Водень необхідно зберігати в великій посудині під тиском через його низьку щільність. Вартість герметичних і криогенних резервуарів дорожче, так як для резервуара потрібно композит, такий як вуглецеве волокно, який становить 75% від вартості резервуара, а підсумкова вартість водню висока в результаті великої кількості втрат енергії, споживаної для стиснення і скраплення водню [101]. Існує також занепокоєння щодо безпеки посудини, якщо вона використовується в густонаселених районах [97].

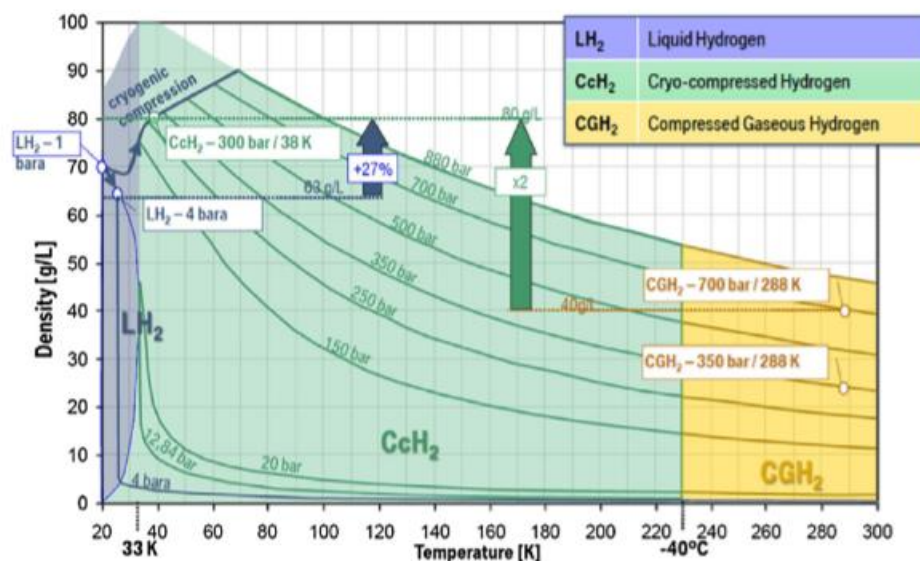


Рисунок 2.5. Крива залежності температури від щільності водню для стисненого водню, рідкого водню і кріокомпресованого водню відповідно [103].

2.3. Металогідриди

Здатність гідриду металу поглинати і десорбувати водень в просторову решітку, умовно показано на Рисунку 2.6, або при кімнатній температурі, або при нагріванні резервуара, отримала більшу увагу як багатообіцяючий матеріал для зберігання H_2 [104,105]. Крім того, що зберігаюча здатність гідриду металу була виявлена близько 5-7 мас.%, коли гідриди металу піддаються нагріванню при температурі $2500\text{ }^{\circ}\text{C}$ і вище [106]. Через сильну взаємодію між гідридом металу і воднем, для десорбції водню потрібна температура близько $120\text{-}200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Крім того, властивості або характеристики гідридів металів в якості ємності для зберігання прийнято підсумовувати в наступні твердження [107]:

- Велика щільність водню;
- Великий обсяг зберігання водню (порівняно зі стисненим і рідким воднем);
- Високий рівень безпеки;
- Висока чистота водню;
- Хороша оборотна продуктивність циклу заряду/розряду;
- Низькі експлуатаційні та енергетичні витрати на зберігання.

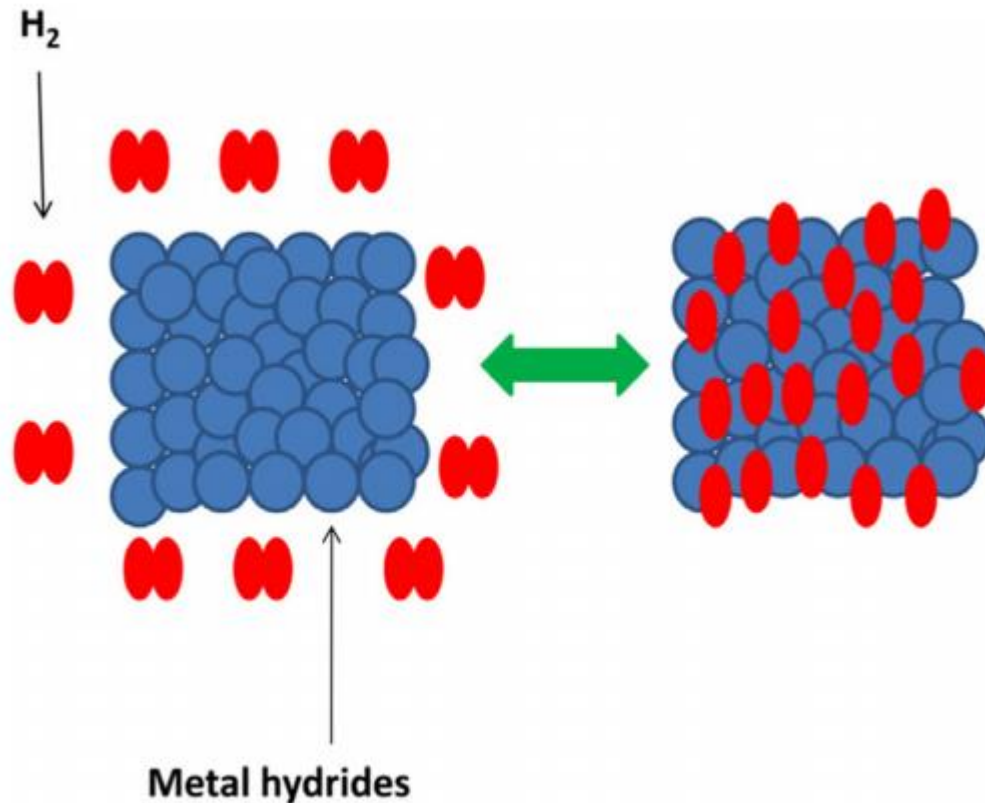


Рисунок 2.6. абсорбція і десорбція водню в металогідриді [108].

2.3.1. Легкі металогідриди

Існує два типи гідридів металів: металевий гідрид і складний гідрид. Металеві гідриди складаються з двох різних елементів: А-елементу і В-елементу. Елемент А утворює стабільний гідрид і часто складається з рідкоземельного металу або лужного металу, тоді як елемент В утворює нестабільні гідриди і часто складається з перехідного металу. В якості елемента В зазвичай використовується нікель, оскільки він проявляє чудові властивості каталізатора для дисоціації водню. Також визначено стандартні співвідношення В:А = 0,5, 1,2, 5 для формування гідридів, а відношення водню до металу може досягати 2 [109].

Згідно з повідомленнями USA Inc [107], в металогідридах атоми металу є ґратами-господарем, а атоми водню захоплюються в проміжних вузлах решітки. Поглинання водню зростає зі збільшенням розміру решіток, і для запобігання випаданню металевих частинок метал зазвичай подрібнюють в порошкову форму. Є два види

гідридів, які знаходяться у а-фазі або в б-фазі. У а-фазі кілька водню розчиняється (адсорбується), а в б-фазі утворюється стехіометрична фаза (гідрид), як це видно з Рисунку 2.7. [110]. Метод визначення характеристик гідриду металу зазвичай слідує за кривими тиск-концентрація-температура в формі ізотерм Р-С-Т, а теоретичний приклад ізотерми Р-С-Т можна побачити на малюнку нижче. На Рисунку 2.7. а-фаза являє собою твердий розчин, а б-фаза являє собою гідридну фазу з областю співіснування двох фаз. Область співіснування ілюструється плато і кінцями критичної температури, T_c .

Гідрид металу, отриманий з легких металів (таких як Na, Li і Be) і магнію (Mg), останнім часом набуває великий інтерес [111]. Крім того, Mg і його сплави отримали підвищену увагу через їх високу здатність до накопичення H_2 по масі, а також через те, що магній є недорогим матеріалом [111], також його гідриди мають чудову якість за функціональними властивостями, такі як термостійкість, вібрація поглинання, оборотність і вторинна переробка [94]. Короткі відомості про гідриди на основі магнію можна побачити в таблиці 2.1.

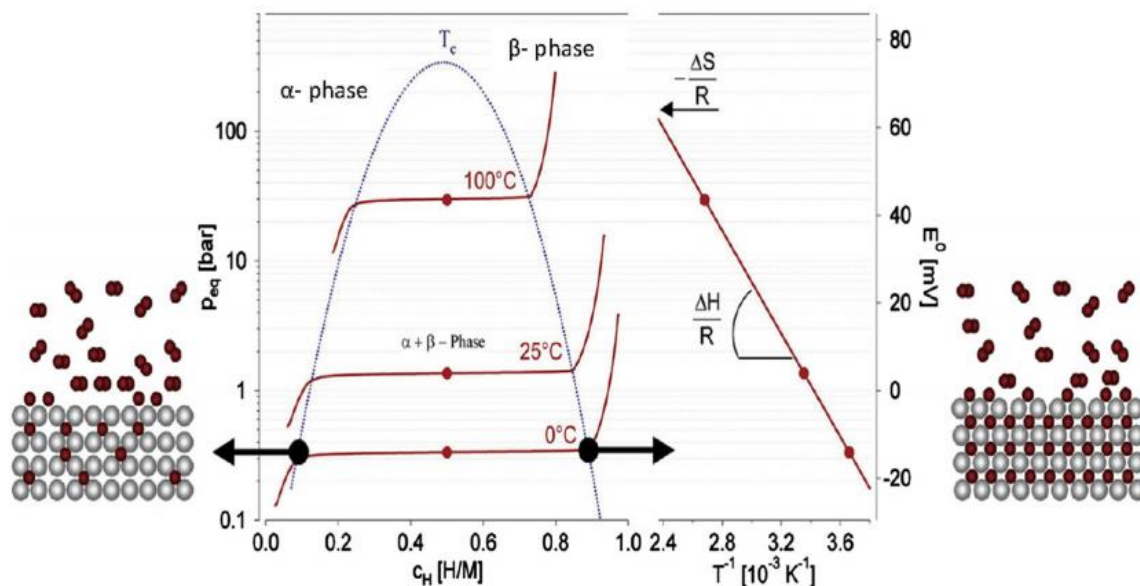


Рисунок 2.7. Діаграма тиску-складу-ізотерм формування гідридів [97].

Термодинамічні властивості MgH_2 були досліджені для визначення робочої температури, при якій виділяється водень, і було встановлено, що температура занадто висока. Це спровокувало дослідження щодо зниження температури десорбції, а також прискорення процесу гідрування / дегідрування. Reule та ін. [112] доклали великих зусиль для поліпшення поверхневих властивостей MgH_2 за допомогою барабанно-кульового млину і застосуванні каталізуючої речовини для поліпшення кінетики абсорбції/десорбції.

Згідно зі звітом [113], подрібнення за допомогою барабанно-кульового млину збільшує площу поверхні, формує мікро/наноструктури і створює дефекти на поверхні і всередині матеріалу. Що, в свою чергу, допомагає в процесі поглинання H_2 . Huot та ін. [114] повідомили про переваги використання MgH_2 для подрібнення, і вони показали його вплив на зменшення площі поверхні в 10 разів у порівнянні з не подрібненим MgH_2 і поліпшену кінетику, як показано на Рисунках 2.8 і 2.9. Недолік кульового млина полягає в тому, що тиск десорбції подрібненого MgH_2 вище в порівнянні з не подрібненим MgH_2 . Tessier та ін. [115] запропонували метод гідрування матеріалу під час процесу подрібнення в кульовий млин, і було показано, що це ефективний метод формування металогідриду, оскільки він одночасно гідрирується і механічно деформується, що збільшує можливість поглинання водню. Пізніше Huot та ін. [116] виявили, що цей метод поліпшив кінетику формування гідридів, коли автор синтезував MgH_2 в атмосфері H_2 . Таким чином, подрібнення в кульовому млині було визнано простим і дешевим способом отримання гідридів металів з високим вмістом водню.

Іншим фактором, який може поліпшити кінетику гідридів металів, є додавання каталізатора [117]. Передбачається, що для поліпшення властивостей гідридів металів в якості каталізатора реакції дисоціації H_2 використовується паладій (Pd) [118]. Крім того, реакційна здатність Pd може бути збережена шляхом впливу на нього водню. Незважаючи на хорошу якість Pd в якості каталізатора, вартість його висока [111].

Таким чином, можна використовувати інші альтернативні каталізатори, такі як нікель (Ni), германій (Ge) [119], ванадій (V) і оксидні каталізатори V_2O_5 [120], Cr_2O_3 [121,122], Fe_3O_4 [123] і TiO_2 [124]. При використанні Ge температура розкладання гідриду знижується з 150 до 50 ° C в залежності від кількості доданого каталізатора [119]. Повідомлялося, що ванадій допомагає в реакції дисоціації H_2 і збільшує ємність H_2 до 5,8 мас.%, При цьому термодинамічні параметри MgH_2 залишаються незмінними [125]. Це добре видно на Рисунку 2.9. Додавання оксидного каталізатора поліпшує гидративні властивості при відносно низькій температурі з можливістю використання подрібнюючого кульового млину для створення дефекту на поверхні Mg [120]. Згідно Oelerich та ін. [123] Cr_2O_3 був використаний для поліпшення поглинання водню, тоді як V_2O_5 і Fe_3O_4 збільшують тиск десорбції водню. TiO_2 також є альтернативним каталізатором, так як він покращує гідрування Mg з низькими робочими температурами, покращує стійкість до окислення і забезпечує швидку кінетику [124].

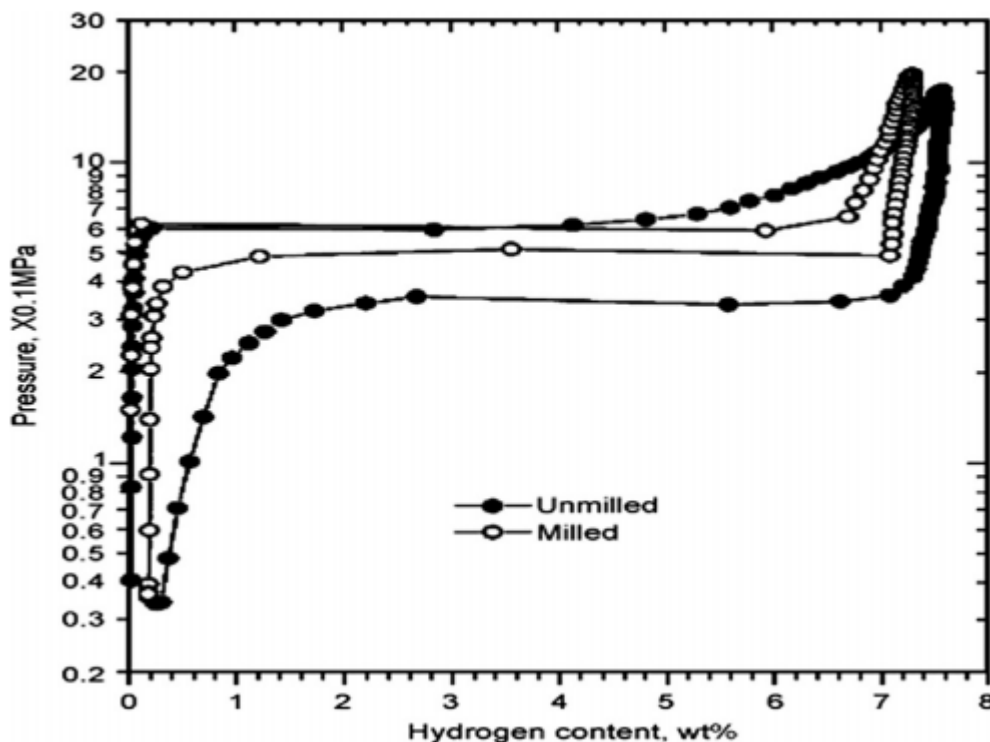


Рисунок 2.8. Криві тиску-концентрації-температури при 623 К для розмеленого і нерозмеленого MgH_2 ; порівняння кривих десорбції водню механічно розмеленого MgH_2 (порожні символи) з нерозмеленого MgH_2 (суцільні символи) під тиском 0,15 бар [114].

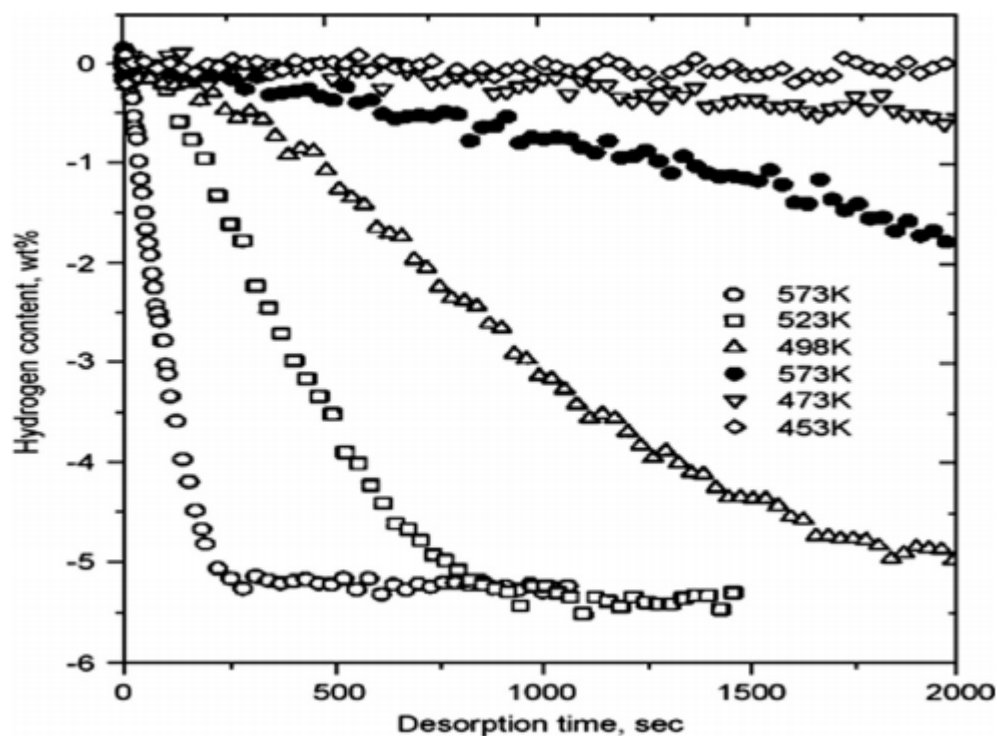


Рисунок 2.9. Порівняння кривих десорбції водню механічно подрібненого композиту MgH_2 -5 мас.% V (порожні символи) і необробленим MgH_2 (суцільні символи) під тиском 0,15 бар [125].

Таблиця 2.1. Короткі відомості гідридів на основі магнію (металогідридного матеріалу для твердотілого зберігання водню).

Сполука	Метод виготовлення	Температура (° C)	Тиск (бар)	Мас.% H_2	Пос.
MgH_2 -5 моль% Fe_2O_3	Барабанно-кульовий млин	$T_{\text{абс}} = 300$	$P_{\text{абс}} = 2-15$	1,37	[120]
30 мас.% Mg-	Барабанно-	$T_{\text{абс}} = 15$	$P_{\text{абс}} = 6$	2,30	[126,127]

MmNi _{5-x} (CoAlMn) _x	кульовий млин				
Mg-5 мас.% FeTi _{1,2}	Барабанно-кульовий млин	T _{абс} та T _{дес} =400	P _{абс} = 30 P _{дес} = 1	2,70	[113]
MgH ₂ -5 моль% V ₂ O ₅	Барабанно-кульовий млин	T _{абс} = 250	P _{абс} = 15	3,20	[120]
90 Mg-10Al	Барабанно-кульовий млин	T _{абс} та T _{дес} = 400	P _{абс} = 15 P _{дес} = 12	3,30	[128,129]
Mg-50 мас.% ZrFe _{1,4} Cr _{0,6}	Барабанно-кульовий млин	T _{абс} = 250-350 T _{дес} = 300-350	P _{абс} = 20 P _{дес} = 1	3,40	[130]
Mg-10 мас.% CeO ₂	Барабанно-кульовий млин	T _{абс} та T _{дес} = 300	P _{абс} = 11 P _{дес} = 0,5	3,43	[122]
Mg-20 мас.% Mm (La, Nd, Ce)	Барабанно-кульовий млин (у форму гранул)	T _{абс} = 300 T _{дес} = 480	P _{абс} = 10 P _{дес} = 1	3,50	[131]
Mg-40 мас.% ZrFe _{1,4} Cr _{0,6}	Барабанно-кульовий млин	T _{дес} = 270-280	P _{дес} = 1	3,60	[132]
La ₂ Mg ₁₇ -40 мас.% LaNi ₅	Барабанно-кульовий млин	T _{абс} та T _{дес} = 250-303	P _{абс} та P _{дес} = 4-7	3,70	[133,134]
La _{0,5} Ni _{1,5} Mg ₁₇	Гібридний синтез горіння	T _{абс} та T _{дес} = 280-400	P _{абс} = 2,21-11,34 P _{дес} = 1,62-15,48	4,03	[135]
Mg-50 мас.% LaNi ₅	Барабанно-кульовий млин	T _{дес} = 250-300	P _{абс} та P _{дес} =10-15	4,10	[136]
MgH ₂ -2LiNH ₂	Барабанно-кульовий млин	T _{абс} та T _{дес} = 200	P _{абс} = 50 P _{дес} = 10	4,30	[137,138]
Mg ₂ CoH ₅	Змішування	T _{абс} = 450-550	P _{абс} = 17-25	4,48	[139]
MgH ₂ -5 моль% Al ₂ O ₃	Барабанно-кульовий млин	T _{абс} = 300	P _{абс} = 15	4,49	[120]
1.1MgH ₂ -2LiNH ₂	Барабанно-кульовий млин	T _{абс} = 200	P _{абс} = 30	4,50	[140,141]
Mg-20 мас.% TiO ₂	Барабанно-кульовий млин	T _{абс} = 350 T _{дес} = 330-350	P _{абс} = 20 P _{дес} = 1	4,70	[124]
Mg-30 мас.% MmNi _{4,6} Fe _{0,4}	Барабанно-кульовий млин	T _{дес} = 300-550	P _{дес} = 2	5,00	[142]
MgH ₂ -5 мас.% V	Барабанно-кульовий млин	T _{абс} та T _{дес} = 300	P _{абс} та P _{дес} = 1-3	5,00	[143]

Mg-Fe-Mg ₂ FeH ₆	Змішування	T _{абс} = 473-552	P _{абс} = 77-85	5,00	[139]
MgH ₂ -Mg ₂ FeH ₆	Змішування	T _{абс} та T _{дес} = 350-525	P _{абс} та P _{дес} = 3,6-93,7	5,00	[144]
MgH ₂ -5ел% Ti	Барабанно-кульовий млин	T _{абс} = 200 T _{дес} = 300	P _{абс} = 10 P _{дес} = 0,15	5,00	[145]
MgH ₂ -5ел% Ni	Барабанно-кульовий млин	T _{абс} = 200 T _{дес} = 300	P _{абс} = 10 P _{дес} = 0,15	5,00	[145]
Mg-30 мас.% LaNi _{2.28}	Барабанно-кульовий млин	T _{абс} = 280	P _{абс} = 30	5,40	[146]
MgH ₂ -5ел% V	Барабанно-кульовий млин	T _{абс} = 300 T _{дес} = 300	P _{абс} = 2-15 P _{дес} = 2-15	5,50	[145]
Mg-10 мас.% Fe ₂ O ₃	Барабанно-кульовий млин	T _{абс} = 320	P _{абс} = 12	5,56	[147]
Mg-30 мас.% CFMmNi ₅	Змішування та інкапсуляція	T _{абс} та T _{дес} = 500	P _{абс} та P _{дес} = 3-10	5,60	[148]
Mg-10 мас.% Al ₂ O ₃	Барабанно-кульовий млин	T _{абс} та T _{дес} = 300	P _{абс} = 11 P _{дес} = 0,5	5,66	[122]
MgH ₂ -5 мас.% V	Барабанно-кульовий млин	T _{абс} = 200 T _{дес} = 300	P _{абс} = 10 P _{дес} = 0,15	5,80	[125]
Mg-10 мас.% Cr ₂ O ₃	Барабанно-кульовий млин	T _{абс} та T _{дес} = 300	P _{абс} = 11 P _{дес} = 0,5	5,87	[122]
Mg/MgH ₂ -5 мас.% Ni	Волого-хімічний метод	T _{абс} = 230-370	P _{абс} та P _{дес} = 4,0-1,5	6,00	[139]
MgH ₂ -5ел% Mn	Барабанно-кульовий млин	T _{абс} = 200 T _{дес} = 300	P _{абс} = 10 P _{дес} = 0,15	6,00	[145]
MgH ₂ -0.2 моль% Cr ₂ O ₃	Барабанно-кульовий млин	T _{абс} та T _{дес} = 300	P _{абс} та P _{дес} = 1-2	6,40	[148]
MgH ₂ -2 моль% Ni	Барабанно-кульовий млин	T _{дес} = 150-250	P _{дес} = 1	6,50	[149]
MgH ₂ -1 моль% Cr ₂ O ₃	Барабанно-кульовий млин	T _{абс} та T _{дес} = 300	P _{абс} = 8,4 P _{дес} = вакуум	6,70	[123]
MgH ₂	Барабанно-кульовий млин	T _{абс} = 300 T _{дес} = 350	P _{абс} = 3-10 P _{дес} = 0,15	7,00	[114]
3 Mg(NH ₂) ₂ -8LiH	Барабанно-кульовий млин	T _{дес} = 140-190	P _{дес} = 1	7,00	[150]
Mg-0.5 мас.% Nb ₂ O ₅	Змішування	T _{абс} та T _{дес} = 300	P _{абс} = 8,4	7,00	[151]

			$P_{\text{дес}} =$ вакуум		
$\text{MgH}_2\text{-1ел\% Al}$	Барабанно-кульовий млин (бензольне та циклогексанове середовище)	$T_{\text{абс}} = 180$ $T_{\text{дес}} = 335\text{-}347$	$P_{\text{абс}} = 0,6$	7,30	[152]
$\text{MgH}_2\text{-5ел\% Ge}$	Барабанно-кульовий млин	$T_{\text{абс}} = 50\text{-}150$	No data	$\leq 7,60$	[119]

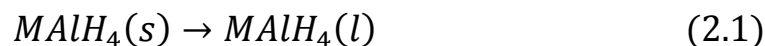
2.3.2. Комплексні металогідриди (СМН)

СМН це інший тип легких металогідридів, в основному утворюється з комплексу елементів I, II і III груп. Ці групи особливо цікаві їхньою легкою вагою і високою ємністю для зберігання H_2 [107], а також пов'язаною з ними гравіметричною щільністю, порівняння результатів використання представлено на Рисунку 2.10. У процесі поглинання водню перехід до іонних або ковалентних з'єднань є явною відмінністю між LMH і CMH. В складному гідриді водень розташований в кутах тетраедра (зі сторонами B або A) в центрі [97]. Водень в СМН десорбується за допомогою каскадного розкладання гідридів. Отже, отримана теоретична і експериментальна воднева ємність сильно відрізняється. Комплексні гідриди на основі III групи останнім часом набули великого інтересу, включаючи аланати і борогідриди, завдяки їх здатності утворювати чотири типи зв'язку з атомами водню [105].

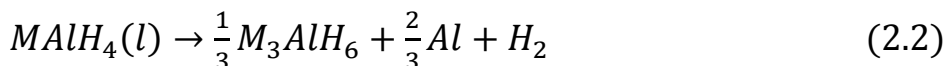
Аланати - це складний гідрид алюмінію, також відомий як складний алюмогідрид. Він може перетворюватися в матеріал для зберігання, коли вступає в контакт з водою і продукує H_2 [154]. Розробка аланатів на основі лужних і лужноземельних металів, MAH_4 ($M = \text{Na}, \text{Li}, \text{K}$), демонструє вражаючий потенціал в якості матеріалу для зберігання H_2 при помірних температурі і тиску [155], з його теоретичної водневої ємністю, що досягає 10,4 мас.% [156]. З результатів Gross та ін. [157], розкладання аланатів починається від плавлення гідриду з подальшим утворенням проміжного три-

лужного металу, гексагідроалюміната (M_3AlH_6). Це розкладання показано в реакціях нижче:

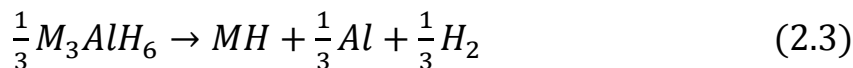
Реакція 1:



Реакція 2:



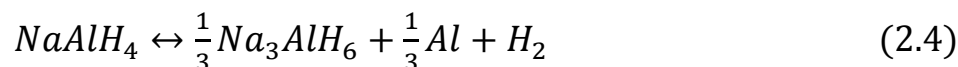
Реакція 3:



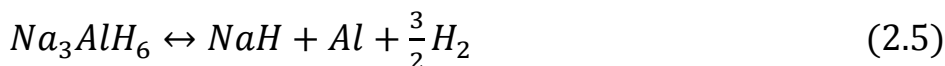
Останнім часом вивчається кілька типів аланатів, таких як: аланати натрію, аланати літію, аланати кальцію, аланати калію та аланати натрію.

Аланати натрію ($NaAlH_4$) являють собою натрійалюмінійгідриди або алюмогідриди натрію. Згідно [105], аланати натрію інтенсивно досліджуються під різними робочими температурами і тисками (див. Таблицю 2.2.), оскільки його гідрид володіє більш високою ємністю H_2 , що досягає 5,6 мас.%, Крім того, $NaAlH_4$ може бути легко отриманий у великій кількості, і це недорого. Основним недоліком $NaAlH_4$ є його розкладання в результаті двох реакцій. Стехіометрично під час реакцій (1) і (2) виділяється 3,70 мас.% та 1,85 мас.% водню відповідно [158].

Реакція 1:



Реакція 2:



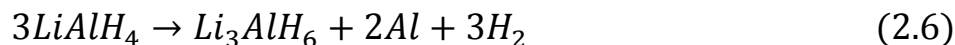
Теоретично кількість H_2 , що генеруються $NaAlH_4$ і Na_3AlH_6 , складають 7,4 мас.% та 5,9 мас.% відповідно [105]. Обмеженнями $NaAlH_4$ є погана оборотність, важкі умови дегідрування (висока температура: 473-673 К; тиск: 10-40 МПа) і повільна кінетика реакції (1) і (2) [159], загальне вивільнення H_2 може досягати 7,4 мас. %, якщо розкладання NaH відбувається при 425 ° С для практичного зберігання. Для подолання цих обмежень використовується кілька методів, таких як легування $NaAlH_4$ титановим каталізатором, а саме $TiCl_3$ і TiF_3 . Коли $NaAlH_4$ легований титановим каталізатором, щільність накопичення H_2 може досягати 4,5 мас.% при стандартних умовах. Крім того, це легування покращує здатність реверсивно накопичувати водень при помірних робочих температурах [160] і, при тих же умовах гідрування, H_2 утворюється приблизно в 50 разів більше в порівнянні з нелегованим $NaAlH_4$ [161]. Найбільш продуктивне значення $TiCl_3$ становить 4 мол.% для досягнення балансу кінетичних і термодинамічних властивостей $NaAlH_4$. [160,162]. Необхідно звернути увагу, що легований за допомогою кульового млина 4 мол.% $TiCl_3$ Na_3AlH_6 вивільняє максимум 1,7 мас.% водню в процесі гідрування при 450 К і 2,5 МПа [163]. Але, $TiCl_3$ є дорогим для виробництва у кілограмових кількостях $NaAlH_4$, отже, TiF_3 використали для заміни $TiCl_3$, оскільки він є недорогим. Виявлено, що після легування TiF_3 сплав проявляє каталітичні властивості аналогічні легуванню $TiCl_3$.

Згідно дослідів Gao і співавторам [164] вуглецевий каталізатор можна використовувати в якості альтернативи, так як з ним розкладання $NaAlH_4$ відбувається в одностадійній реакції. Існує обмеження при використанні вуглецевого каталізатора для гранулованих зразків, адже процес дегідрування не відбувається навіть при 573 К і тиску 10 МПа.

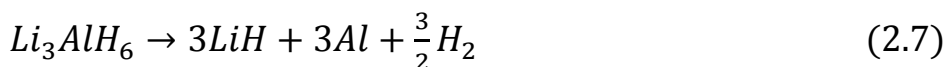
Гідриди на основі літію також є ще одними багатообіцяючими комплексними гідридами для зберігання H_2 , і вони протягом останніх років досліджувалися ретельно. Існує кілька типів гідридів на основі Li, наприклад аланати літію, нітриди літію і борогідриди літію. Аланати літію (інші назви - літійалюмінійгідриди і

алюмогідриди літію, як можна помітити в таблиці 2.3) стали широко вивчатися через високі ємності H_2 , що досягають до 10,6 мас.% [175]. Аланати літію ($LiAlH_4$) розкладаються в серії послідовних реакцій. Ці реакції відбуваються при дуже високому тиску.

Реакція 1:



Реакція 2:



Реакція 3:



В результаті реакцій 1, 2 і 3 дисорбуюча кількість H_2 становить 5,3 мас.%, 2,6 мас.% та 3,6 мас.% відповідно. Подібно 3 реакції розкладання $NaNH_2$, 3 реакція LiH також не розглядається для практичного використання, оскільки розкладання відбувається при дуже високій температурі, що перевищує $680^\circ C$ [165]. Через нестабільні термодинамічні властивості $LiAlH_4$ не дегідрує при практичному діапазоні тисків, навіть коли теоретична воднева ємність становить біля 7,9 мас.%. А Li_3AlH_6 має погану кінетику і низьку оборотність порівняно з $LiAlH_4$, але має кращі термодинамічні властивості. Він може виділяти водень при температурі навколишнього середовища. Дослідження виявило, що шляхом легування каталізатора на основі Ti або V $LiAlH_4$ тиск розкладання може бути зменшено.

Боргідрид літію є ще одним гідридом на основі літію. Даний гідрид володіє високим гравіметричним і об'ємним запасом водню на рівні 18,5 мас.% при кімнатній температурі згідно Arnbjerg та ін. [176]. З роботи, виконаної Schlesinger та Ishikawa з співавторами [177, 178] можна зробити висновок, що літійборгідриди ($LiBH_4$) вперше

були синтезовані в 1940 році Schlesinger і Brown по реакції етилу літію і диборана (B_2H_6). Рівняння реакції розкладання $LiBH_4$ сформульовано наступним чином:



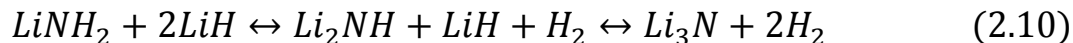
Розкладання $LiBH_4$ є дуже складним процесом через його високу термодинамічну стабільність, в результаті сильних взаємодій B-H [179]. Крім того, при низькій температурі десорбція H_2 становила близько 0,3 мас.%, тільки при високій температурі вивільнення водню досягає 13,5 мас.%. При цьому 4,5 мас.% водню залишається у вигляді LiH [119,158,159]. Отже, розкладання $LiBH_4$ починає відбуватися при температурі вище 593 К, причому загальне розкладання відбувається від 673 К до 873 К [180].

Існує кілька можливих поліпшень для протидії цим проблемам, таких як додавання SiO_2 для поліпшення властивостей десорбції H_2 $LiBH_4$ [181] і додавання каталізатора на основі Mg та Ti для досягнення оборотності $LiBH_4$ [180]. При додаванні SiO_2 процес дегідрування посилюється зі збільшенням вироблення водню в межах 573-673 К. Згідно [182], Zuttel та ін. виявили, що додавання SiO_2 призводить до вивільнення H_2 при 473 К з 13,5 мас.%. Однак, через термодинамічну стабільність LiH до 1173 К, вивільнена H_2 була обмежена тільки 13,5 мас.%. Додавання MgH_2 і каталізатора на основі Ti ($TiCl_3$) допомагає $LiBH_4$ досягати оборотної здатності зберігання водню до 8-10 мас.% при температурах 315-400 °С. За словами Vajo і співавт. [183], формування MgB_2 допомагає в стабілізації дегідрованого стану $LiBH_4$. З іншого боку, кінетика стає занадто повільною.

Крім того, додавання каталізатора $TiCl_3$ призводить до утворення вкрай нестабільного, високореакційного і незворотного Ti $(BH_4)_3$, тому важко отримати оборотну систему зберігання водню $LiBH_4$.

Як правило, нітриди літію (Li_3N) використовуються в якості електрода для синтезу бінарних або потрійних нітрідів. Ідея використання Li_3N як матеріалу для зберігання

водню була озвучена, коли Li_3NH_4 був отриманий в якості продукту реакції між Li_3N і H_2 , цей продукт був підтверджений Ruff і Georges [184] описали реакцію наступним чином:



З результатів роботи Nakamori і співавт. [181], обидві реакції дають 5,2 мас.% водню, і хоча LiNH_2 і LiH можуть зберігатися з високою гравіметричною ємністю водню, це недоцільно для використання на транспортних засобах через високу температуру розкладання. З роботи Chen і співавт. [141], Li_2NH може зберігати оборотно 7 мас.% водню, але Ishikawa та ін. [178] повідомили, що 9,4 мас.% H_2 може бути оборотно збережено у Li_3N , в той час як Ruff et al. [184] вираховували, що теоретично 10,4 мас.% водню може зберігатися за допомогою Li_3N .

Використання систем на основі N в якості матеріалів для зберігання H_2 піднімає проблеми пов'язані з утворенням аміаку (NH_3), який буде споживати H_2 і може, також, отруїти подальший процес. Ця проблема вирішена Hu і співавт. [185]. Вони повідомили, що NH_3 захоплюється LiH під час гідрогенізації Li_3N .

Тим часом Hu і співавт. [186] повідомили про максимальну ємність H_2 5,20 мас.% при частковому окисненні поверхневого шару Li_3N , а Ichikawa та ін. [187] повідомили, що 5,50 мас.% ємності H_2 можна отримати використовуючи каталізатор TiCl_3 під час подрібнення в кульовому млині LiNH_2 і LiH . Існують також інші запропоновані способи [181, 188, 189], які включають часткові катіонні заміни, де Li заміщається катіонами з великою електронегативністю (такими як Mg) для зниження температури десорбції.

Однак існують серйозні проблеми з використанням гідридів. Гідриди бурхливо реагують з вологим повітрям і можуть викликати роздратування шкіри або очей. Крім того, домішки будуть абсорбуватися в резервуарах під час поглинання H_2 , які важко переробляти і використовувати. Ця проблема призводить до скорочення терміну

служби резервуара в результаті забруднення, що займає місце, яке могло бути зайняте воднем. Крім того, за наявності повітря і O_2 , MgH_2 вимагає високої температури для десорбції H_2 , що вказує на повільну кінетику десорбції і реакційну здатність [118,151]. Для складних гідридів безпечне поводження з гідридом ускладнено, оскільки вони можуть розкладатися з утворенням дуже стабільних елементів [2].

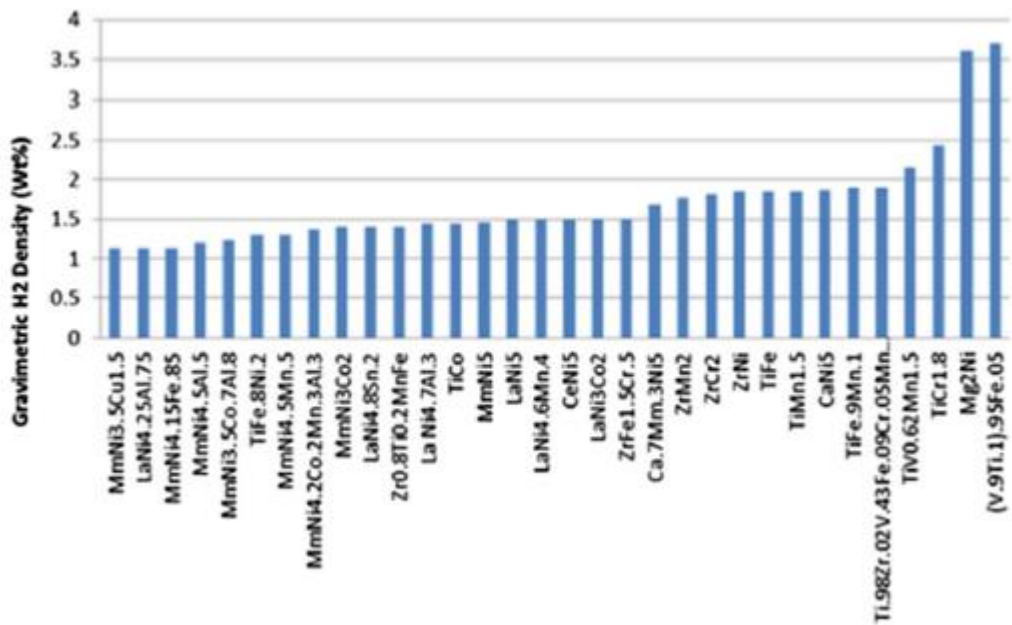


Рисунок 2.10. Гравіметрична щільність водню для різних складних гідридів [153].

Таблиця 2.2. Короткі відомості про гідриди на основі літію (в якості металогідридних матеріалів для твердотілого зберігання водню).

Сполука	Метод виготовлення	Температура (° C)	Тиск (бар)	Мас.% H ₂	Пос.
Li ₂ NH	Змішування	T _{абс} та T _{дес} = 230-200	P _{абс} = 7 P _{дес} = 1	3,10	[190]
		T _{абс} та T _{дес} = 255-285	P _{абс} = 10 P _{дес} = 1,5	6,50	[141]

$\text{Li}_2\text{NH} - \text{LiH} - 1\text{mol}\% \text{TiCl}_3$	Барабанно-кульовий млин	$T_{\text{абс}} = 180$ $T_{\text{дес}} = 150-250$	$P_{\text{абс}} = 30$	5,00	[187]
$\text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_3\text{N}$	Часткове окиснення	$T_{\text{абс}} = 180$	$P_{\text{абс}} = 7$	5,20	[186]
$\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$	Змішування	$T_{\text{абс}} \text{ та } T_{\text{дес}} = 180$	$P_{\text{абс}} = 90$ $P_{\text{дес}} = 1$	5,50	[138]
Li_3N	Змішування	$T_{\text{абс}} = 50$ $T_{\text{дес}} = 240-270$	$P_{\text{абс}} = 0,5$ $P_{\text{дес}} = 1$	6,00	[191]
$\text{Li}_3\text{BN}_2\text{H}_8$	Барабанно-кульовий млин	$T_{\text{дес}} = 250-364$	$P_{\text{дес}} = 1$	10,00	[192]
$\text{LiBH}_4 - 0.5\text{MgH}_2 - 2\text{mol}\% \text{TiCl}_3$	Барабанно-кульовий млин	$T_{\text{абс}} \text{ та } T_{\text{дес}} = 315-450$	$P_{\text{абс}} = 4,5-19$ $P_{\text{дес}} = 2-3$	10,00	[183]

Таблиця 2.3. Короткі відомості про гідриди на основі натрію (в якості металогідридних матеріалів для твердотілого зберігання водню).

Сполука	Метод виготовлення	Температура ($^{\circ}\text{C}$)	Тиск (бар)	Мас.% H_2	Пос.
Na_3AlH_6	Механо-хімічний синтез	$T_{\text{дес}} = 200$	$P_{\text{дес}} = 1$	2,50	[165]
$\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$	Барабанно-кульовий млин	$T_{\text{абс}} = 211$	$P_{\text{абс}} = 45$	2,50	[166]
$\text{Na}_2\text{LiAl}_4 - 2\text{mol}\% \text{Ti}(\text{Obu}^n)_4 - 2\text{mol}\% \text{ZR}(\text{OPr}^i)_4$	Барабанно-кульовий млин	$T_{\text{абс}} \text{ та } T_{\text{дес}} = 125-165$	$P_{\text{абс}} \text{ та } P_{\text{дес}} = 101-102$	3,00	[167]
$\text{NaAlH}_4 - 4\text{mol}\% \text{Ti}$	Барабанно-кульовий млин	$T_{\text{абс}} = 120$ $T_{\text{дес}} = 150$	$P_{\text{абс}} = 120$ $P_{\text{дес}} = 1$	3,30	[161]
$\text{NaAlH}_4 - 2\text{mol}\% \text{Ti}$	Барабанно-кульовий млин	$T_{\text{абс}} = 25-193$ $T_{\text{дес}} = 25-160$	$P_{\text{абс}} = 20-120$ $P_{\text{дес}} = 1$	3,80	[168]

NaAlH ₄ -2 mol% (Ti (Obu ⁿ) ₄)	Змішування	T _{абс} =120 T _{дес} =180-260	P _{абс} та P _{дес} =60-150	4,00	[169]
NaAlH ₄ -2 mol% Ti (Obu ⁿ) ₄)	Змішування	T _{абс} =135-120 T _{дес} =180-160	P _{абс} та P _{дес} =150-130	4,00	[170]
NaAlH ₄ -2 mol% TiCl ₃	Барабанно- кульовий млин	T _{дес} =125-100	P _{дес} =83-91	4,00	[167]
NaAlH ₄ -2 mol% Zr(OPr) ₄	Змішування	T _{дес} =200	P _{дес} =1	4,00	[171]
NaAlH ₄ -2 mol% (Ti (Obu ⁿ) ₄)	Змішування	T _{абс} =104	P _{абс} =88	4,00	[160]
NaAlH ₄	Механо-хімічний синтезис	T _{абс} та T _{дес} = 80-180	P _{абс} та P _{дес} =76-91	5,00	[172]
NaAlH ₄ -2 mol% Ti(Obu ⁿ) ₄ -C	Змішування	T _{дес} =200	P _{дес} =1	5,00	[173]
NaAlH ₄ -2 mol% TiN	Барабанно- кульовий млин	T _{абс} =104-170	P _{абс} =115-140	5,00	[174]

2.4. Вуглецеві нанотрубки (CNs)

CNs добре відомі як адсорбенти для газів, вони можуть утворювати дуже дрібні порошки з високопористою структурою і наявністю особливих взаємодій між атомами вуглецю і відповідними молекулами газу [193].

Згідно роботі Iijima та ін. [194] з відкриттям нових макропористих вуглецевих макромолекул, які представляють собою вуглецеві нанотрубки, було доказано їх здатність адсорбувати водень. Dillon і співавт. [195] використовували метод TPD для оцінки доставленої кількості адсорбції H₂ в вуглецевих нанотрубках під час десорбції газу, як показано на Рисунку 2.11. Адсорбція водню у відкритій нанотрубці була вперше розрахована Kim і Levesque в діапазоні температур і тиску [196, 197], в яких вони модифікували як діаметр трубки, так і відстань між трубками, щоб оцінити оптимальну структуру адсорбенту, що дозволяє CNs виявляти високоадсорбційні

властивості. Таким чином, з цих відкриттів були розроблені численні методи синтезу CNs, і нанотрубки характеризуються структурою стінок, їх поділяють на одностінні (SWNT) та багатостінні (MWNT) [193].

Експериментальні дані по адсорбції водню були вперше опубліковані Dillon та ін. [198], де використовувалися зразки неочищених SWNT які містять каталізатори (кобальту) і аморфний вуглець. В експерименті вони вимірювали кількість десорбованого H_2 за допомогою мас-спектрометра. Результат дає пік десорбції при 150 K і менш важливий другий пік при температурі близько 300 K; було визначено, що щільність гравіметричного накопичення для SWNT при кімнатній температурі в діапазоні 5-10% [195]. Згідно Dillon і співавт. [198], який ввів у теорію тип нанотрубок, які можна відкривати, використовуючи окислювальну техніку (дегазація зразків у вакуумі до 970 K і окислення в воді в діапазоні 325-975 K). Помітне поліпшення було досягнуто в адсорбції H_2 з використанням оброблених зразків за даною методикою. Адсорбцію водню вимірювали з використанням методу TPD. Завдяки цьому поліпшенню адсорбований чистий водень становив ~ 10 мас. %.

Іншим типом CNs є багатостінні нанотрубки, їх адсорбційні властивості широко вивчаються. Zhu і його співробітники [199] досліджували зразки MWNT, які були отримані в результаті каталітичного розкладання суміші ацетилен- H_2 при 900 ° C, і потім піддавалися послідовним обробкам, а саме: (1) вплив азотної кислоти; (2) занурення в розчин лугу (NaOH) з наступним сушінням і прожарюванням при 823 K; (3) нагрівання в інертному середовищі (Ar) при більш високій температурі протягом 2 годин. В результаті цієї обробки ємність по адсорбції водню при кімнатній температурі і 100 атм становить 4,12% для зразка (1); 2,5% для зразка (2) і 5,08% для зразка (3).

Дані по водневій ємності легованих лугом нанотрубок, а саме Li і K, були опубліковані Chen та ін. [200,201]. Зразки лужних нанотрубок були отримані після серії приготування: каталітичне розкладання CH_4 , очищення продукту розкладання в формі

MWNT і твердофазні реакції для легування Li і K. Дані, отримані з зразків, легованих лугом, становили 20 мас.% і 14 мас.% адсорбованого водню при 1 атм для зразка, легованого Li, при 200-400 ° C, і для зразків, легованих K, при кімнатній температурі. Необхідно звернути увагу, що MWNT леговані Li є хімічно стабільними, тоді як MWNT леговані K є хімічно нестабільними.

Таким чином, воднева ємність нанотрубок варіюється в залежності від техніки їх підготовки та обробки, синтетичної чистоти, температури виділення водню, кластеризації металу і стабільності матеріалів. З цієї причини використання нанотрубок стає обмеженням, оскільки вони недостатньо пристосовані для зберігання високої ємності H_2 . Крім того, для досягнення високої цільової ємності по водню потрібно більше модифікацій та досліджень в способах приготування і обробки.

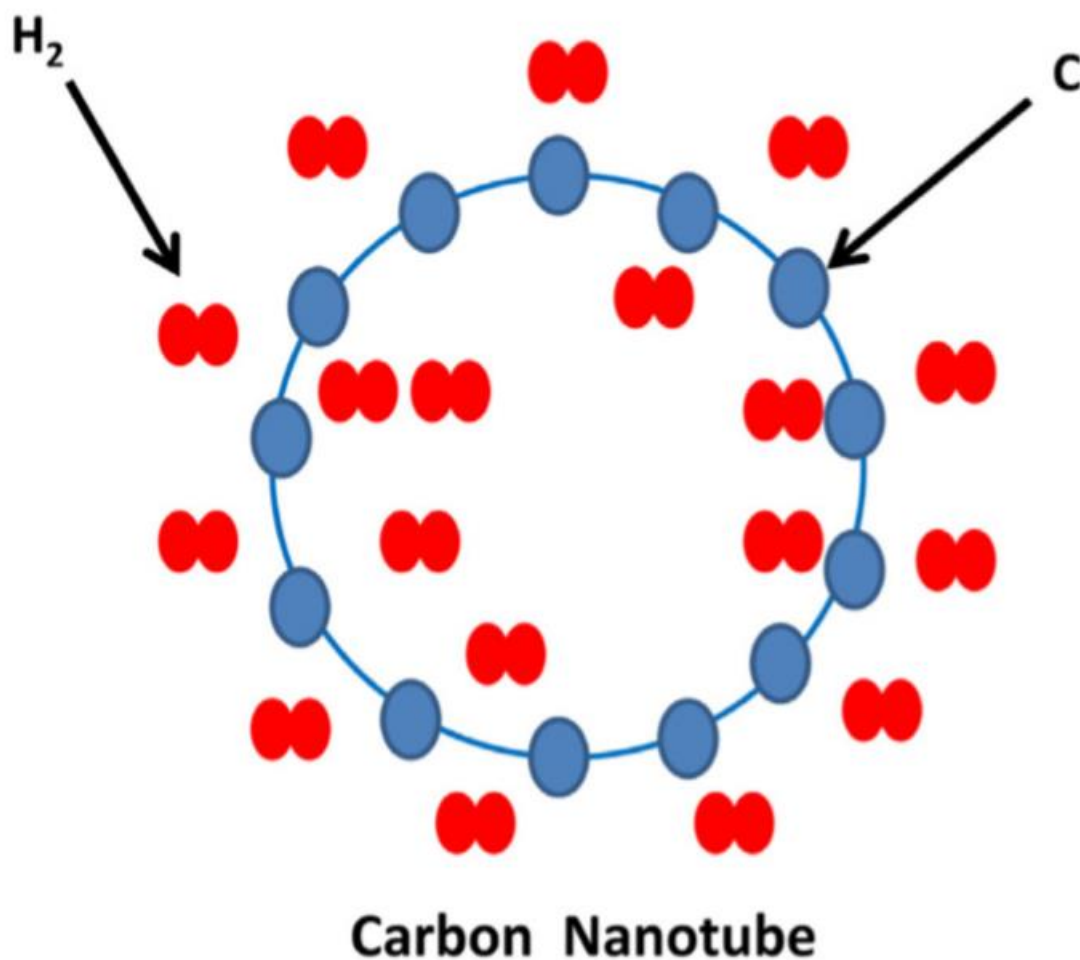


Рисунок 2.11. Поглинання водню в вуглецевих нанотрубках [108].

2.5. Рідкий органічний водневий носій (ЛОНС)

Були проведені дослідження по ЛОНС з фокусом на циклоалкани для зберігання H_2 , такі як циклогексан, метілциклогексан і декалін [202]. Однак дегідрування циклоалканів, показане на Рисунку 2.12, може бути досягнуто тільки при більш високих температурах (як показано в таблиці 2.4.). Нещодавно був продемонстрований інший багатообіцяючий водневий носій, мурашина кислота з щільністю енергії 4,4 мас.%.

Згідно дослідженням Krumpelt і Ehsan [19,20], циклоалкани мають деякі переваги перед іншими ЛОНС через їх більш високі температури кипіння і, таким чином, вони можуть залишатися в рідкому стані при температурі навколишнього середовища і мають відносно високу ємність H_2 (6-8 мас.%). З таблиці 2.4 видно, що водень виділявся при високій температурі. Okada та ін. [202] повідомили, що присутність побічної метильної групи в метилциклогексані дозволяє краще дегідрувати в порівнянні з циклогексаном. Дегідрування циклогексана в водень призводить до двох механізмів, які представляють собою механізм секстету і механізм дублета відповідно [203-209]. Для механізму секстету дегідрування під каталізатором безпосередньо призводило до одержання бензолу і водню, в той час як для механізму дублета процес дегідрування відбувається в покроковому вивільненні водню через побічні адсорбції через подвійний зв'язок $C=C$ на поверхні каталізатора [210,211],

Проблеми використання циклогексана в практичному застосуванні полягають в тому, що для нього потрібна висока робоча температура і стабільний каталізатор, який може протидіяти коксуванню під час процесів дегідрування. Для великомасштабного виробництва і доставки на великі відстані циклоалкани є найкращим варіантом через більш дешеві ціни за інші матеріали, високої чистоти одержуваного водню та достатку ресурсів [213].

Згідно з повідомленням [214], встановлено, що коли атом N показаний на Рисунку 2.13, включений в кільце (зокрема, в положеннях 1,3) або заміщений в кільця, температура дегідрування знижується та для N-заміщеного у п'ятичленних кільцях зміна ентальпії при дегідруванні значно зменшується в порівнянні з шестичленними кільцями. Ідея генерування гетероциклів шляхом введення гетероатомів в циклоалкани [19, 26] вперше була запропонована Rez та ін. [215].

У N-гетероциклів тільки N-гетероциклічна частина бере участь в циклах дегідрування та гідрування, таким чином, це призводить до низької водневої ємності біля 2,7 мас.%. Шляхом включення одного N-атома в кожне кільце 2,6-діметілдекагідро-1,5-нафтірідієна і використання каталізатора пентаметил циклопентадієніл ірідіумбіпіридонатного ліганда досягається 6,0 мас.% конвертованої ємності H_2 [216,217]. Крім того, виникають також побічні реакції, такі як: розщеплення CeN , диспропорціонування з перенесенням алкіла і т.д. Одне дослідження вивчало вплив стеріков на дегідрування N-гетероциклів і показало, що стеричні перешкоди навколо атома N виявляються корисними для каталітичного дегідрування [218]. Такі ж результати були отримані при дегідруванні додекагідро-N-етилкарбазола (12H-NEC), як показано в таблиці 2.5. [219]. Тому були проведені великі дослідження як насиченою, так і ненасиченою парою додекагідро-N-етилкарбазола (12H-NEC) і N-етилкарбазола (NEC) (показано на Рисунку 2.13) в якості потенційного кандидата для зберігання H_2 . Хоча ентальпія дегідрування 12H-NEC порівняна з додекагідрокарбазолом. NEC мають більше переваг, ніж карбазол, які полягають в зниженні температури плавлення на $180^\circ C$, і довготриваюча взаємодія між атомом N та поверхнею каталізатора блокується етильною групою саме в даних речовинах [220,221]

З літератури [19, 26] вперше були отримані результати, що стосуються продукції з повітря, в яких NEC був застосований в якості матеріалу для оборотного зберігання водню в помірних умовах, де 5% Ru і 4% Pd на LiAl використовувалися в якості

каталізатора гідрування і дегідрування відповідно. 5,6 мас.% H_2 можна зберігати і вивільняти з використанням NEC з невеликим падінням ємності після 5 циклів. Згідно роботі [222], повна конверсія 12-NEC з використанням 5% Pd / SiO_2 досягається при $170^\circ C$. Однак крім NEC в процесі реакцій також отримуються інші продукти, частково дегідровані проміжні сполуки, такі як окта- і тетрагідро-N-етилкарбазол (8H-NEC і 4H-NEC).

В останні роки були розроблені нові типи рідких органічних водневих матеріалів, які представляють собою гетероцикли на основі B-N. Прикладами гетероциклів на основі BN є BN-циклогексан і 3-метил-1,2-BN-циклопентан і т.д. [228,229]. Вартість і економічна життєздатність або повторна генерація гетероциклів на основі B-N мають бути досліджені в першу чергу, перш ніж їх можна буде використовувати в великомасштабному виробництві в найближчому майбутньому [230].

Проблеми все ще залишаються навіть при включенні гетероатомів в циклоалкани, де такі чинники, як вартість, токсичність і стабільність, все ще залишаються невирішеними. Крім того, існування неподіленої пари в N може легко отруїти металевий каталізатор, і стан деяких N-гетероциклів змінюється після проходження процесу гідрування / дегідрування при температурі навколишнього середовища [231].

На Рисунку 2.14 показано діаграму мурашиної кислоти, що має багатообіцяючі характеристики для використання в якості рідкого органічного водневого матеріалу з високою стабільністю і низькою токсичністю при температурі навколишнього середовища, простоті в обігу, транспортуванні і зберіганні; а також прийнятний вміст водню на рівні 4,4 мас.% [232,233]. Існують дві конкурентні реакції, в яких мурашина кислота може розкладатися і виробляти водень, а саме: реакція (1) - дегідрування мурашиної кислоти з утворенням H_2 і CO_2 і реакція (2) - дегідратація мурашиної кислоти з утворенням CO і H_2O [233]. WGS також може брати участь в реакціях. Реакція (2) є незручною і має суворо контролюватися, для зниження концентрації CO,

в той час як для реакції (1) це оборотний процес, і отриманий CO_2 можна гідрувати назад в мурашину кислоту, якщо використовувати ефективний каталізатор [234]

Реакція 1:



Реакція 2:



Спочатку каталітичне розкладання мурашиної кислоти до накопиченого H_2 не отримувало великої уваги [233-239] аж до 2008 року, коли великі дослідження з каталітичного дегідрування мурашиної кислоти були проведені групою Beller [238] і групою Laurenczy [233] з метою дослідження зберігання водню. Beller і його колеги провели дослідження для визначення каталітичної активності гомогенного каталізатора на основі Rh і Ru з використанням різних прекурсорів, приділяючи особливу увагу $[\text{RhCl}_2(\text{pchyme})]_2$, $\text{RhCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, $[\text{RhCl}_2(\text{бензол})_2]_2$ і $\text{RhBr}_3 \cdot \text{Xh}_2\text{O}$ в присутності різних лігандів і амінів. Було встановлено, що $\text{RhCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ та $\text{RhBr}_3 \cdot \text{Xh}_2\text{O}$ демонструють високу каталітичну активність з частотою обертання (TOF) вище 300 год^{-1} при 40°C , і нульову присутність CO як побічного продукту реакції [238,239]. Згідно з дослідженнями, виконаним Boddien та ін. [240], використовуючи і оптимізуючи розчинний каталізатор на основі $\text{RuCl}_2(\text{бензол})_2$, число оборотів (TON) становить 260 000 з середнім значенням TOF 900 год^{-1} . Крім того, Beller і його колега також розробили in-situ високоактивний каталізатор на основі Fe для розкладання мурашиної кислоти, який може бути отриманий з $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і тетраденат-фосфінових ліганд $(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3)$ in-situ. , TOF цього значення каталізатора було визначено наступним: 9425 год^{-1} при 80°C [241].

Необхідно звернути увагу на дослідження монометалевого каталізатору на основі благородних металів (Au, Pd, Ir, Pt, Ru і Rh), який використовується в гетерогенному

каталітичному розкладанні мурашиної кислоти. В роботі Ojeda та ін.[242] було досліджено синтез частинок Au, нанесених на Al_2O_3 , результати показали високу активність розкладання мурашиної кислоти без формування CO. З іншого боку, синтез що підтримувався активованим вугіллям, виконаний Xing і спів.[243], наночастинок оболонки ядра $PdAu@Au$, виявило що поведінка каталітичної активності та стабільність були покращені у порівнянні з Au/C і Pd/C . У таблиці 2.6. показаний обраний гетерогенний каталізатор з температурою розкладання мурашиної кислоти.

На Рисунку 2.15 показаний ще один потенційний ЛОНС. Вимоги до матеріалів ЛОН такі, щоб вміст водню становив 5,5 мас.% , робочий діапазон температур був від -40 до -60 ° C з рівноважним тиском 1 бар, а ΔH в діапазоні 30-44 кДж/моль [251].

Grellier et al. [252] запропонували новий матеріал, який можна застосовувати в якості сховища H_2 на основі пари $RCH_2NH_2/R\equiv N$. Крім того, метанол також є багатообіцяючим кандидатом для матеріалу ЛОН, так як він дає 12,1 мас.% H_2 , коли він вступає в реакцію з водою. Це показано в реакції (3)

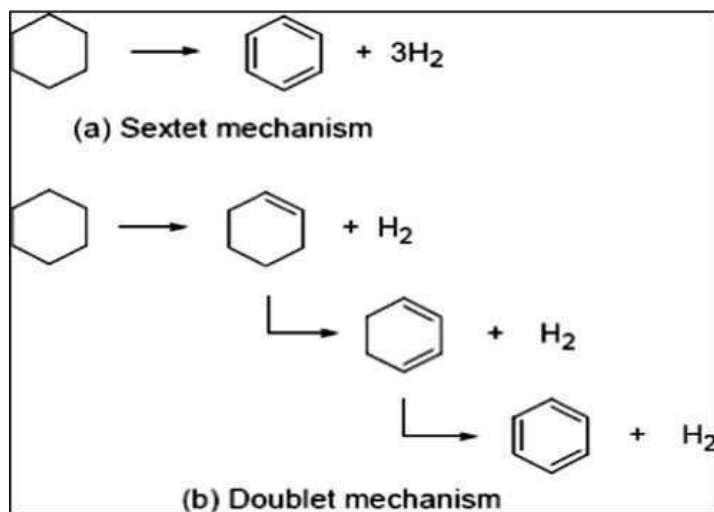
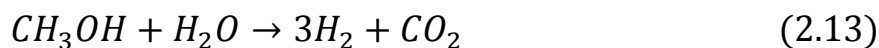


Рисунок 2.12. Механізми реакції дегідрування циклоалканів [212].

Реакція 3:



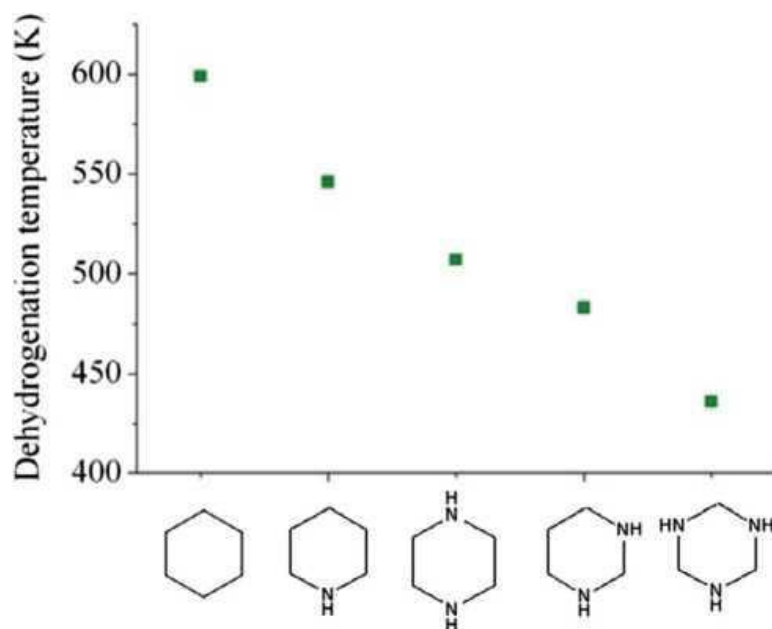


Рисунок 2.13. Зв'язок між вмістом N у циклогексані та температурами дегідрірованія [214].

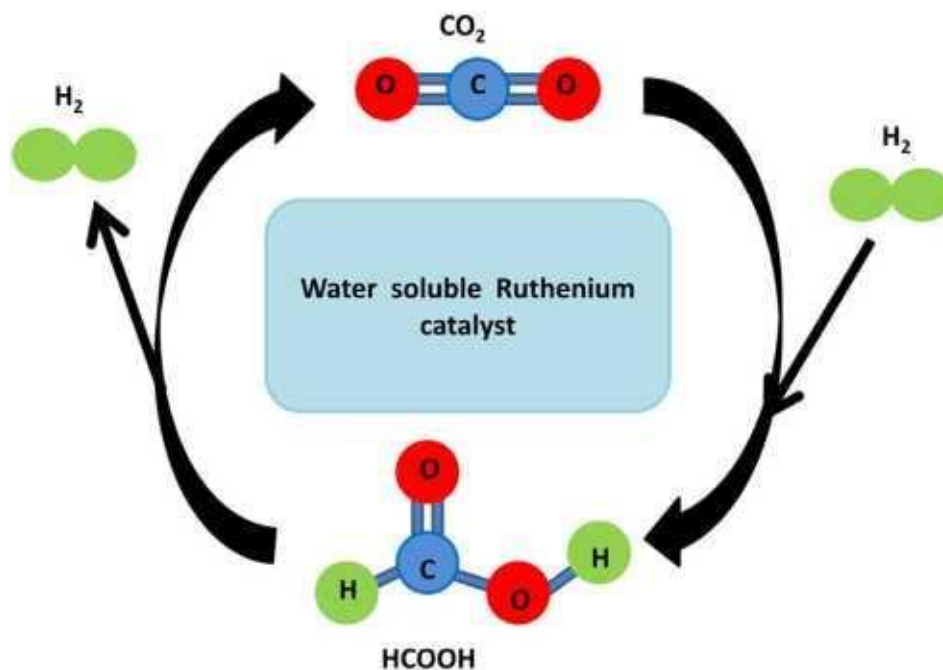


Рисунок 2.14. Принципова схема розкладання мурашиної кислоти на водень і вуглекислий газ за наявності водорозчинного рутенієвого каталізатора [108].

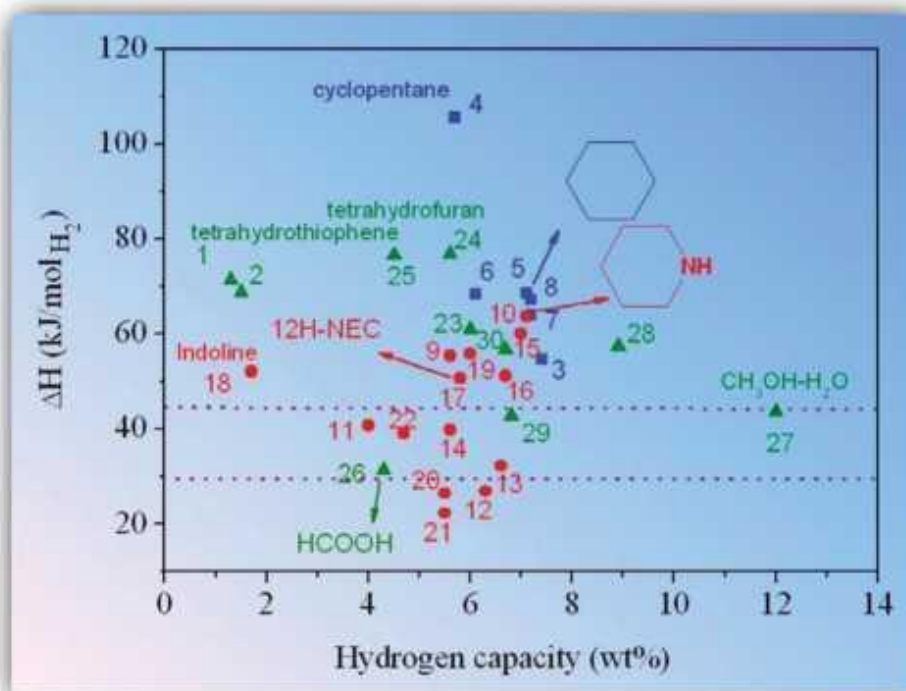


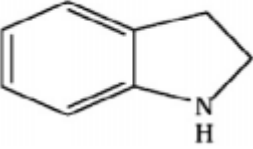
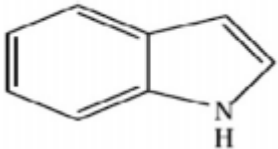
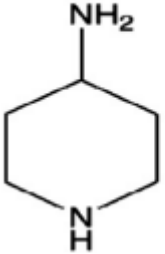
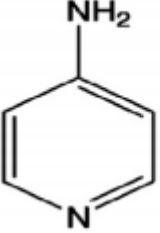
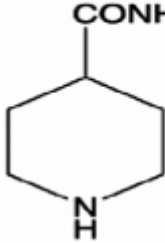
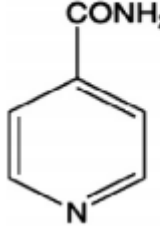
Рисунок 2.15. Потенційні кандидати ЛОНС для широкого застосування (синій: циклоалкани; червоний: N-гетероцикли; зелений: інші ЛОНС) [213].

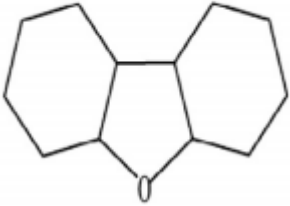
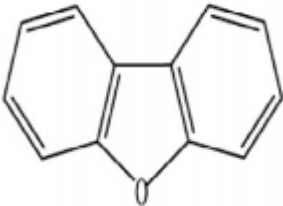
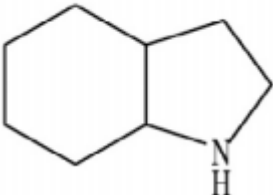
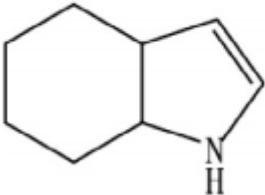
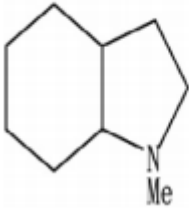
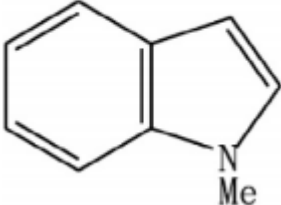
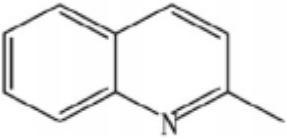
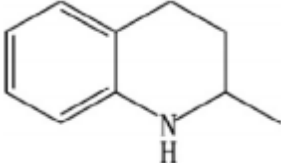
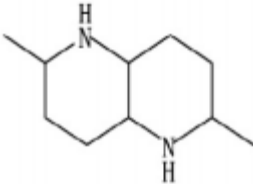
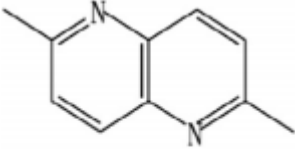
Таблиця 2.4. Порівняння продуктів дегідрування циклоалканів з каталізатором і температурою дегідрування.

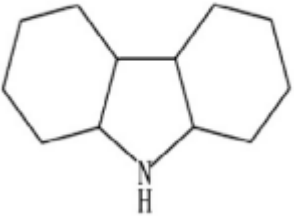
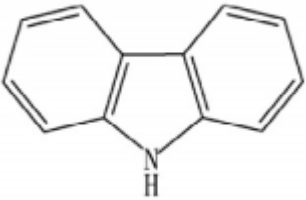
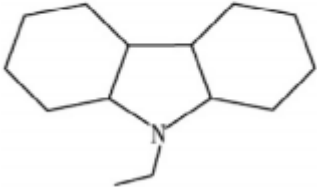
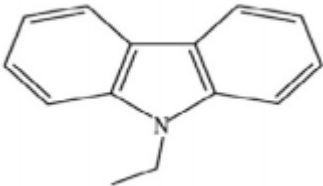
Циклоалкан	Продукт дегідрування	Ємність водню (мас.%)	Каталізатор дегідрування	Температура дегідрування (К)	Пос.
Циклогексан	Бензол	7,2	0.5% Pt-0.5% Ca/Al ₂ O ₃	300	[203]
			2% Pt/Al ₂ O ₃	315	[204]
			10 мас.% Pt/AC	330	[205]
Метил-циклогексан	Толуол	6,2	10 мас.% Pt/AC	298	[206]
			0.1 мас.% K-0.6 мас.% Pt/Al ₂ O ₃	320	[202]
			1 мас.% Pt/Al _{0.7} Y _{0.3} NiO _{0.3}	350	[206]
Декалін	Нафталін	7,3	10 мас.% Pt/AC	320	[205]

			0.8 мас. % Pt/Al ₂ O ₃	340	[207]
--	--	--	---	-----	-------

Таблиця 2.5. Порівняння N-гетероциклів, продуктів їх дегідрування, каталізатору дегідрування та здатності гідрування.

N-гетероцикли	Продукти дегідрування	Ємність водню (мас.%)	Каталізатор та активність	Пос.
Indoline 	indole 	1,7	5% Pd/C 110 °C Перетворення: 100% 5% Ru/C 110 °C Перетворення: 100%	[222] [223]
4-Aminopiperidine 	4-aminopyridine 	6,1	10% Pd/SiO ₂ 170 °C Перетворення: 66%	[224]
Piperidine-4-carboxamide 	pyridine-4-carboxamide 	4,7	5% Pd/SiO ₂ 170 °C Перетворення: 100%	[225]

Perhydrodibenzofuran 	dibenzofuran 	6,7	$\text{IrH}_2[2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{-OPPr}^i_2]_2$ 200 °C Перетворення: 100% Селективність: 8%	[225]
Perhydroindole 	tetrahydroindole 	1,8	$\text{IrH}_2[2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{-OPPr}^i_2]_2$ 200 °C Перетворення: 100%	[225]
N-methyl perhydroindole 	N-methyl indole 	5,8	$\text{IrH}_2[2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{-OPPr}^i_2]_2$ 200 °C Перетворення: 99% Селективність: 62%	[225]
2-Methyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline 	2-methylquinoline 	2,7	Cr^*Ir , що має 2-біпіридонатний ліганд, 138 °C	[226]
2,6-Dimethyldecahydro-1,5-naphthyridine 	2,6-dimethyl-1,5-naphthyridine 	6,0	Cr^*Ir , що має 2-біпіридонатний ліганд, 138 °C	[217]

Dodecahydrocarbazole 	carbazole 	6,7	5% Pd/C: 170 °C Перетворення: 100%	[227]
Dodecahydro-N-ethylcarbazole 	N-ethylcarbazole 	5,8	5% Pd/C: 170 °C Перетворення: 100% Pd/lithium алюмінат: 197 °C 5% Pd/SiO ₂ : 170 °C IfH ₂ [2,6-C ₆ H ₃ -(OPBu ^t) ₂] ₂ : 200 °C	[227] [208] [222]

Таблиця 2.6. Порівняння гетерогенних каталізаторів для розкладання мурашиної кислоти.

Каталізатор	Температура (° C)	TOF (год ⁻¹)	Пос.
Pd/C	25	64	[244]
AgPd/C	50	382	[245]
AuPd/C	50	230	[245]
AuPd/ED-MIL 101	90	106	[246]
PdAu@Au/C	80	Відсутні дані	[243]
Co _{0.3} Au _{0.35} Pd _{0.35} /C	Кімнатна	80	[247]
PdNi@Pd/GNs-CB	Кімнатна	150	[248]
CoAuPd/DNA-Rgo	Кімнатна	85	[249]

Pd/PDA-rGO	50	3810	[250]
------------	----	------	-------

2.6. Металоорганічні каркасні структури (MOF)

MOF (металоорганічні каркаси) являють собою багатообіцяючий клас матеріалів (метали або кластери оксидів металів), які використовуються в якості сховища водню через їх високу пористість, високу здатність поглинання H_2 і найбільшу питому площу поверхні в порівнянні з іншими типами матеріалів [254-258]. Останнім часом вчені приділяють величезну увагу MOF через простоту в проектуванні, надзвичайній постійній пористості, великим обсягом пор і демонстрації здатності до накопичення водню: від 0,6 до 13% експериментально та до 16% по масі теоретично за низької температури 77 K (температура рідкого азоту) [254-263].

Однак, завдяки недавнім розробкам і дослідженням для отримання газоподібного водню традиційними способами (сталеві балони та балони з високим тиском), про які згадувалося в попередніх розділах, для використання водню все ще необхідно винайти надійні методи зберігання з більш високим поглинанням, і це може бути легко досягнене застосуванням наночасток в MOF, які дозволяють значно змінити поверхневі властивості, як показано на Рисунку 2.16.

Найбільш цікавим у застосуванні MOF є використання нанометрових пористих матеріалів завдяки їх великій питомій поверхні, а також їх структурному різномаяттю. Таким чином, синтез цих каркасів може бути використаний в якості матеріалів для зберігання газу з можливістю показати більш високу ефективність в ємності зберігання ніж у інших [255,259,260,263].

У MOF стабільність в основному залежить від атомного зв'язку у всій елементарній комірці між неорганічним будовою каркаса і органічним лігандом, це можна легко спостерігати з Рисунку 2.17. Зміна та модифікації цих структур для отримання нових властивостей MOF пов'язані з неорганічними вузлами, зв'язками, морфологією і кристаллографічною топологією в конструкції MOF і функціональними групами.

Серед багатьох легованих матеріалів MOF було виявлено, що MOF на основі Zr є найкращим кандидатом з високою термостабільністю в діапазоні проміжних температур 550 ° C. Тому матеріали на основі Zr вважаються найбільш придатними та загалом можуть бути перспективними елементами в області зберігання водню [256].

Різні дослідники запропонувати надійні сховища водню на базі MOF. Deilog та ін. [257] синтезували більше 13 000 MOF на основі 41 топології за допомогою автоматизованих обчислювальних інструментів і методів молекулярного моделювання. Вони виявили, що найкращі показники MOF можуть бути досягнуті при 100 бар / 77 К \rightarrow 5 бар / 160 циклах адсорбції / десорбції з 12,6 мас.%. Інше дослідження було проведено Zeynel Ozturk та ін. [258]. Вони показали експериментально нові двовимірні мікропористі MOF. У цій роботі їм вдалося синтезувати і охарактеризувати поверхневі характеристики, місця адсорбції і області всередині нових з'єднань MOF. Їх нові сполуки здатні вводити поглинання біля 1,3 і 1,2 мас.% водню при 77 К, 100 бар і 1 бар, відповідно.

Згідно літературним джерелам, використання композиційних матеріалів в MOF з іммобілізованими наночастинками (NP@MOF) є найбільш привабливим методом розробки матеріалів для зберігання водню. Повідомлялося, що інтеграція NP@MOFs показала значне поліпшення каталітичної активності в порівнянні з одними MOF. Крім того, ці типи композитів (NP по всій попередньо сформованій матриці MOF і побудова MOF навколо попередньо сформованих NP, диспергованих в розчинниках) мають більш високу пористість, питому поверхню і пружність конструкції MOF що реалізовані за допомогою каталітично активних наночастинок, а також вони можуть пропонувати унікальні властивості у виробництві та зберіганні водню [259].

Rahali і співавт. [260] представили багатомасштабне дослідження з комп'ютерною моделлю невеликого фрагмента для неорганічного вторинного блоку на основі алюмінію (SUB). Їх результати показали, що існують стабільні проміжки адсорбції H₂ з енергіями адсорбції від 6,7 кДж/моль до 11,37 кДж/моль. Крім того, за допомогою

гранд-канонічного моделювання Монте-Карло, було розраховане поглинання молекулярного водню при 77 K і тиску 100 бар на рівні 16 мас.%. MOF-519 демонструє потенціал цього MOF на основі алюмінію в якості перспективного матеріала для зберігання водню. З іншого боку, Ozer і співавт. [261] вивчали структурні і поверхневі властивості MOF, опосередкованих борною кислотою, і виявили, що ємності накопичення H_2 , що комплексно досліджувалися при 77 K та тиску 1 бар, становлять 0,108%, 0,033%, 0,021% по масі. Тим часом, використовуючи різні ліганди, було виявлено, що обсяг пор, ширина пор і площа поверхні були покращені і, отже, поліпшена ємність зберігання водню.

Попри те, що матеріали на основі MOF вважаються перспективними каталізаторами для генерації і зберігання водню, вони все ще мають деякі обмеження і проблеми. Методи синтезу дуже сильно впливають на його властивості (розмір пор, площа поверхні, морфологію) та обсяги зберігання. Державний департамент з енергетичних потреб визначив, що адсорбційні ємності, як і раніше, не можуть відповідати стандартам Міністерства енергетики США.

Експериментальні процедури синтезу дуже дорогі для отримання мільйонів MOF. Крім того, для криогенної температури (близько 77 K), яка по суті потрібна для систем зберігання на данних речовинах, суперечить практичній робочій температурі, що становить 233 і 333 K. А ці матеріали мають низьку здатність зберігання водню в даних межах.

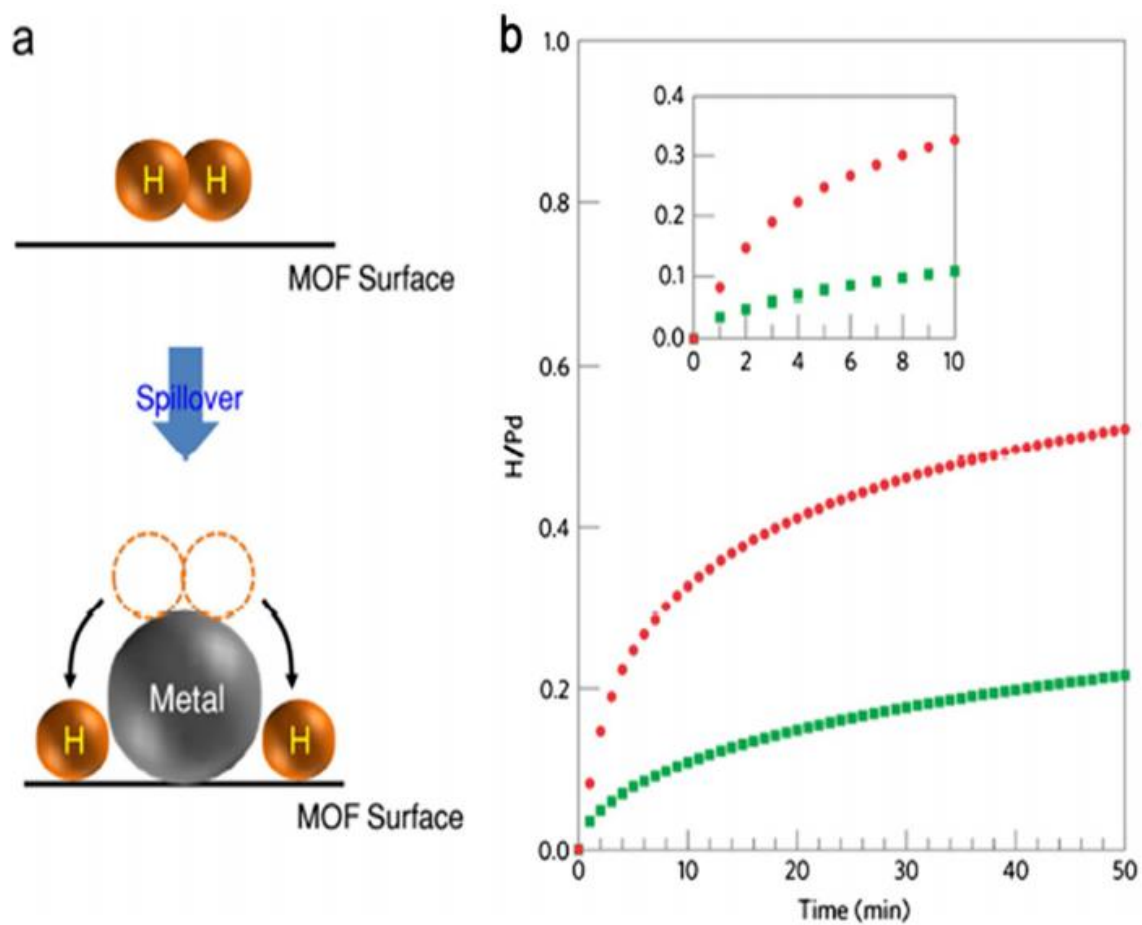


Рисунок 2.16. Покращення ємності накопичення водню з використанням наночастинок в MOF [259]

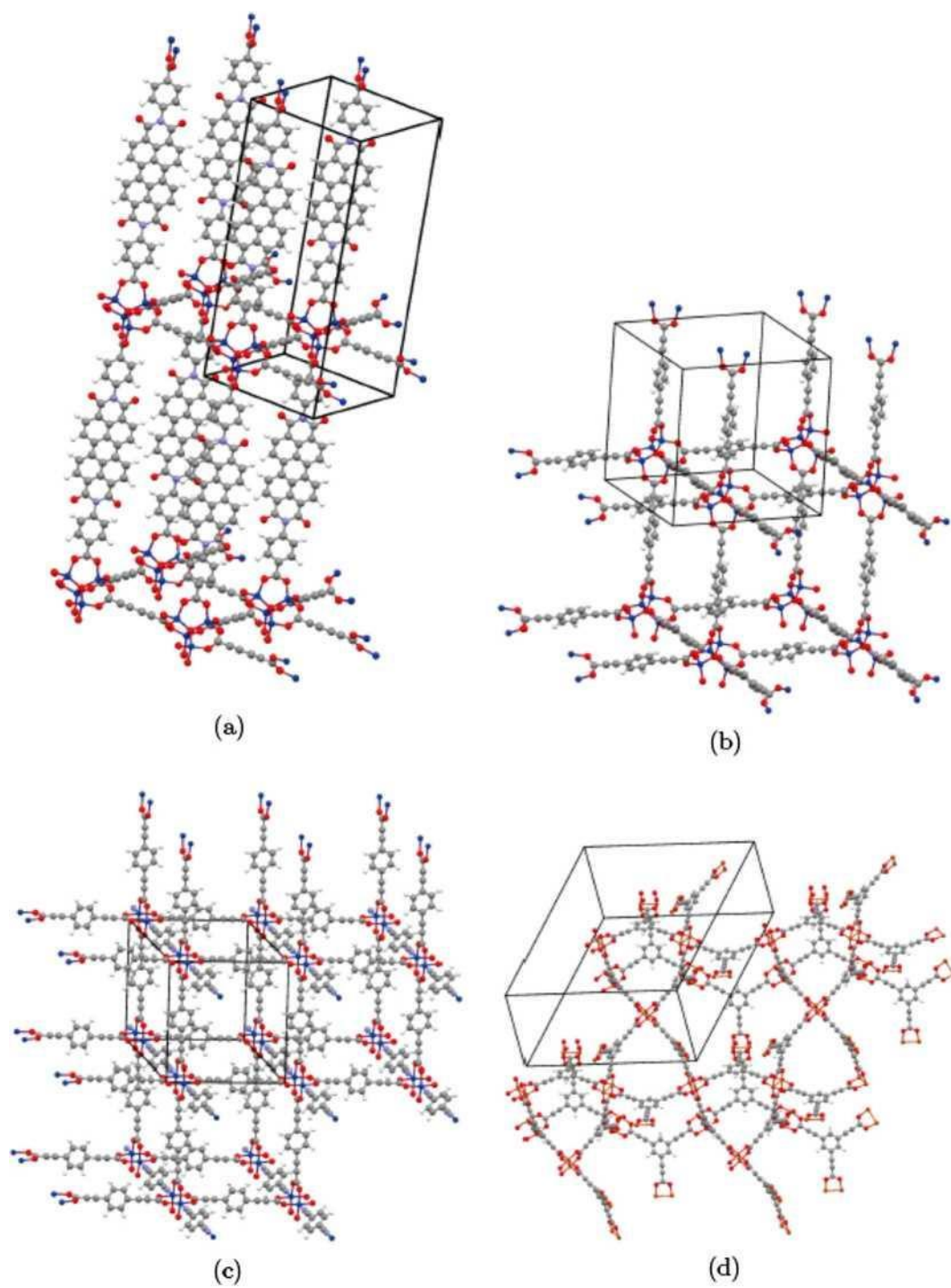


Рисунок 2.17. Концепція чотирьох унікальних типів MOF, що пропонуються в якості кандидатів на різні експериментальні методи синтезу [256]

3. Застосування водню та основна проблематика

У промисловому секторі водень в основному використовується в якості рафінуючого матеріалу, для обробки металів, як реагент (виробництво добрив), а також в харчовій промисловості. Також водень використовують в якості палива в автомобілях, а суміші H_2 і O_2 використовуються в якості палива в аерокосмічному секторі [264]. Останнім часом водень використовується для вироблення електроенергії в якості паливного елемента за допомогою електрохімічних реакцій [14,20-22].

Водень використовується в якості реагенту в нафтовій промисловості як для переробки нафти, так і для нафтохімічного виробництва. Для переробки нафти водень реагує з вуглеводнем в присутності каталізатора, цей процес називається гідрокрекінгом і гідрообробкою. Гідрообробка - це процес, в якому водень використовується для гідрування сполук сірки і азоту в продуктах до аміаку і сірководню для легкого видалення. Для гідрокрекінгу важкі вуглеводні сполуки піддаються крекінгу і гидруються з отриманням очищеного палива з більш дрібними вуглеводнями і високим відношенням водню до вуглецю (H/C). У нафтохімічному виробництві водень реагує з монооксидом вуглецю з утворенням метанолу при високому тиску і температурі в присутності каталізатора.

Іншим процесом, в якому водень використовується як реагент, є виробництво аміаку для добрива. Оскільки аміак є основною сировиною для виробництва добрив, він споживає близько 50% водню, виробленого по всьому світу. Додатково, водень використовувався в якості окислювача кисню. Суміш N_2 і H_2 може використовуватися для нагрівальних приладів в металургійному процесі. Цей метод також використовується в ядерних дослідженнях і промисловості, в яких водень використовується для очищення від рівня кисню в реакторі з киплячою водою до рівня нижче 100 частин на мільярд [265].

Ще одне з найбільш важливих застосувань водню - його можна використовувати в якості палива. Перш за все, водень використовується як паливо в аерокосмічній

промисловості, в якій суміш O_2 і H_2 використовується в якості ракетного палива. Водень застосовується в автомобілях двома можливими шляхами: безпосереднім використанням в двигуні внутрішнього згоряння і непрямим використанням через паливні елементи [266-269] для виробництва електрики і приведення в рух транспортних засобів та інших побутових приладів. Основною і суттєвою проблемою H_2 як палива є фактична вартість в порівнянні з обробкою і зберіганням інших газів [270].

Використання водню є дуже важливим в нинішніх галузях і, отже, в майбутніх галузях. Оскільки в даний час водень в основному використовується в промисловості як матеріал, а не як енергія.

Використання водню можливе або в якості паливного елемента, або використовуючи енергію його згоряння (основна форма перетворення енергії). Таким чином, у промислових застосуваннях водень безпечно використовується в багатьох областях; нафтопереробка, очищення скла, виробництво напівпровідників, застосування в авіакосмічній промисловості, виробництво добрив, зварювання, отжиг і термообробка металів, фармацевтика, в якості теплоносія в генераторах електростанцій і в харчовій промисловості (гідрування ненасичених жирних кислот в олії)) [271]. Найбільш важливе використання H_2 в якості безпосереднього джерела енергії в основному застосовується у всіх аерокосмічних роботах НАСА [272], в тому числі в застосуваннях на паливних елементах [271]. наприклад, автомобілі та автобуси, що працюють на водні (Honda, Toyota і BMW) [256], водневі виловні навантажувачі (Walmart і BMW), резервне і автономне живлення на водневій основі (радіомовні вишки в Німеччині і “Hymera™” генератор), підводні човни, що працюють на водні (що експлуатуються різними військово-морськими силами), і кораблі, що працюють на водні (пороми в Гамбурзі, Німеччина).

Незважаючи на постійний розвиток нових технологій і процесів виробництва, зберігання і доставки H_2 , все ще існують деякі основні проблеми, які обмежують

розвиток водневої інфраструктури. Згідно Rand і співавт. [264] У процесі риформінгу вуглеводнів (в основному природних газів) розробляються технології з виробництвом водню 45-50 Мт на рік. Однак для отримання водню природний газ може бути піддано риформінгу з водяною парою, в результаті чого водень ніколи не буде економічно вигідним в порівнянні з іншими енергоносіями. Крім того, існують також інші проблеми, які перешкоджають збільшенню виробництва H_2 за допомогою процесу парової конверсії природного газу, а саме:

- Брак ресурсів природного газу через збільшення світового попиту;
- Втрати енергії в процесі парової конверсії і наявні запаси можуть бути збережені для майбутнього використання, замість виробництва водню;
- Потрібні великі капіталовкладення, щоб побудувати водневу галузь достатнього розміру, здатну задовольнити світовий попит;
- Якщо водень стає рішенням для придушення зміни клімату, отже, необхідно розробити економічно ефективне сховище вуглецю.

Існують також деякі інші способи отримання H_2 , однак ці процеси обмежені малим обсягом і раннім розвитком, можливо, через кількість матеріалів або невисокою ефективністю у порівнянні з конверсією. Крім того, Jrf та ін. [270] заявили, що деякі проблеми виробництва водню полягають в наступному:

- Необхідна розробка нових технологій; Подібно електролізу і термохімічному впливу на біомасу, потребуються серйозні поліпшення, щоб мати можливість конкурувати зі звичайною технікою виробництва H_2 .
- Незважаючи на велику кількість сировини, технологічні обмеження під час виробничого процесу призводять до більш високої вартості.
- Вироблення H_2 в основному обумовлено збільшенням концентрації CO_2 в повітрі.

Проблеми зберігання полягають у використанні водню на борту транспортних засобів через вагові характеристики матеріалів для зберігання; обсяг і вартість водню високі і, таким чином, гідрогенізовані транспортні засоби не конкурентноздатні. Крім того, життєвий цикл гідридів зменшується в міру продовження процесу заправки, що обмежує ефективність. Іншим недоліком є відсутність належних стандартів для систем зберігання водню. З точки зору доставки і розподілу водню, інфраструктура для розподілу водню користувачеві вимагатиме зовсім нової інфраструктури; системи виробництва і доставки повинні бути інтегровані, щоб знизити вартість і використовувати переваги конкретних напрямлень використання; транспортування, зберігання і доставка до місця використання можуть бути пов'язані з неефективністю енергоспоживання, оскільки найнижча об'ємна щільність енергії H_2 все ще не задовольняє стандартам DOE. Нарешті, найбільш важливим і головним завданням H_2 , що полягає в плавному переході до «економічності і мінімізації капітальних витрат на H_2 », є брак відповідних і добре контрольованих систем зберігання H_2 (твердотільні або рідкі методи зберігання водню ще на дуже ранній стадії розвитку).

4. Сполуки на основі металогідридів як вирішення потреб відновлювальної енергетики

Як і зазначалось вище, матеріалам для зберігання водню все ще не вистачає як об'ємної, так і гравіметричної щільності для широкого використання в даний час. У цьому розділі описано розвиток у властивостях зберігання водню найбільш важливими сімействами інтерметалічних гідридів за допомогою часткового заміщення та представлено результати власного дослідження. Основні дані будуть представлені в якості графіків ізотерм-складу-тиску (PCI) для наочної демонстрації характеристик розвитку AB₅, AB₂, AB, AB₃ і твердих розчинів.

Зберігання водню через стиснений газ і вакуумний рідкий водень не відповідають вимогам для бортового застосування, таким як висока ємність, безпека і низька вартість. [273]

У порівнянні з цими причинами твердотільне зберігання водню на основі металогідридів виглядає більш привабливим і дозволяє забезпечити безпечні й ефективні джерела водню. [274, 275] Гідриди металів, мабуть, є найбільш безпечним способом зберігання водню, оскільки вони можуть працювати при відносно низькій температурі і тиску, які типові для транспортних засобів на паливних елементах. [276] Водень може вивільнятися з гідридів металів шляхом підвищення температури або зниження зовнішнього тиску. [277]. У той же час інтерметалічні гідриди мають дві основні переваги, такі як висока і оборотна ємність накопичення водню на моль сполуки і висока щільність енергії на одиницю об'єму. Маса водню, яка може зберігатися в інтерметалічних гідридах, більше, ніж в рідкій фазі. (Таблиця 4.1.) [278]

Таблиця 4.1. Властивості зберігання інтерметалічних гідридів в порівнянні з газовою та рідкою фазою водня [279]

Матеріал	Ємність H		Ємність енергії	
	мас.%	г дм ⁻³	МДж кг ⁻¹	МДж дм ⁻³
Газ H ₂ , 100 бар, 20°C	100	7	14.0	1
Рідкий H ₂ (20 K)	100	70	141.0	10.0
LaNi ₅ H _{6.7}	1.37	89	2.0	12.7

FeTiH _{1.95}	1.75	96	2.5	13.5
MgH ₂	7	101	9.9	14.0

У найпростішому випадку інтерметалічні гідриди є потрійними сполуками $A_xB_yH_z$, оскільки варіації елементів і їх кількість дозволяють адаптувати властивості цих гідридів. Елемент А зазвичай являє собою рідкоземельний або лужноземельний метал і має тенденцію утворювати стабільний гідрид. Елемент В часто є перехідним металом і утворює тільки нестабільні гідриди. Було встановлено, що співвідношення В: А 0,5, 1, 2, 5 дозволяє утворювати гідриди з відношенням водню до металу до двох. [280] Найбільш важливі сімейства наведені в Таблиці 4.2.

Таблиця 4.2. Деякі з найважливіших родин інтерметалічних сполук, що утворюють гідриди, включаючи прототип та структуру. [281, 282]

Інтерметалічна сполука	Прототип	Структура
AB ₅	LaNi ₅	Фаза Хоука,
AB ₂	TiMn ₂	Фаза Лавеса, гексагональна або кубічна
AB	TiFe	Кубічна, типу CsCl або CrB
AB ₃	CeNi ₃	Гексагональна, типу PuNi ₃
SS (тверді розчини)	V, Ti-V	Кубічна тілоцентрична

Основними вимогами до широкомасштабного застосування гідридів металів є [283]:

1. Висока гравіметрична ємність зберігання (8 мас.%, згідно з недавнім європейським стандартом, який підняв 6-відсоткову ціль американського Міністерства енергетики, DOE);
2. Низька температура викиду водню в типових умовах роботи РЕМ паливного елемента;
3. Висока швидкість адсорбції та десорбції;
4. Прийнятна ціна.

Багато дослідницьких груп вдосконалювали характеристики існуючих сплавів, щоб знайти на їх основі новий, який буде відповідати вимогам. В даному розділі ми порівнюємо деякі перспективні досягнення у кожній родині сплавів окремо в межах сім'ї, а також порівнюємо результати між усіма групами разом з результатами нашого дослідження, щоб визначити найцікавіших представників для подальшого розвитку в майбутньому.

4.1. Гідриди типу AB₅

Гідриди типу AB₅ інтенсивно вивчалися протягом останніх десятиліть через їх високий потенціал для зберігання водню. [284] Вони мають оборотне і швидке поглинання та десорбцію водню при температурі близько навколишнього середовища з легкою активацією. Також, в них легко маніпулювати тиском-температурними умовами гідрування та дегідрування. Однак, максимальна ємність вивільнення водню обмежена приблизно 1,5 мас.% в одиничній шестикутній структурі типу CaCu₅ [285, 286, 287].

У цьому розділі LaNi₅ розглядається як початковий матеріал сімейства AB₅, зважаючи на його чудові властивості та особливості порівняно з іншими сполуками AB₅, які вивчалися в останні десятиліття.

Гідриди на основі LaNi₅ були широко досліджені як контейнери водню завдяки їх хорошим характеристикам адсорбції / десорбції водню в атмосферних умовах та їх чудовій кінетиці [288, 289]. Типова стаціонарна гідридна система на базі LaNi₅ досягає 0,9 мас.% водню при 273 K, тоді як для мобільних застосувань кількість водню становить приблизно 1,2 мас.% при теоретичному максимальному значенні 1,5 мас.% (об'єм оборотного водню при 273 K). Однак, це нижче за ціль DOE, що встановлено на межі 6 мас.% [290]. У той же час гідриди на основі LaNi₅ мають високу в порівнянні з іншими сплавами здатність зберігання водню. Тому важливо розробити на його основі інші матеріали з більшою місткістю водню та меншими витратами. [291] Також

слід згадати втрату потужності більше 30% після 800 циклів під нечистим воднем, що містить 100 частинок на мільйон молекул O_2 [292].

Задля цього лантан у $LaNi_5$ був замінений більш дешевою рідкісноземельною сумішшю, що називається Mischmetal (Mm). $MmNi_5$ має гексагональну кристалічну структуру, подібну до структури $LaNi_5$ та має тенденцію до утворення стабільних гідридів. Однак він демонструє дуже високий тиск активації (120 атм при 298 K), високий тиск утворення гідриду (30-60 атм при 298 K), великий гістерезис між тисками адсорбції та десорбції і має меншу на $\sim 20\%$ максимальну ємність зберігання, ніж у $LaNi_5$. [293, 294] Для зниження високого тиску утворення гідридів у $MmNi_5$ сторони А та В були частково заміщені іншими елементами. [295, 296-298].

У пошуках підвищення ємності накопичення водню, Са може бути заміщений за Мм у $MmNi_5$ через його легкість (атомна маса 40) порівняно з Мм (атомна маса 140). Отже, для співвідношення $H / M = 1,0$ ваговий відсоток накопичувальної здатності $MmNi_5H_6$ становить 1,38 мас.%, Тоді як для $Mm_{0.66}Ca_{0.34}Ni_5H_6$ він відповідає 1,5 мас.% [289, 290]

Про дослідження $Mm_{1-x}Ca_xNi_5$ вперше повідомили Sandrock [291] та Shinar et al. [292]. Результати Sandrock показують, що тиск дисоціації гідриду зменшувався зі збільшенням вмісту Са, тоді як результати Shinar вказували, що заміщення Са на Мм або La викликало підвищення тиску дисоціації гідриду. Wang та ін. [293] повідомили, що зі збільшенням x у $Mm_{1-x}Ca_xNi_5$ час інкубації для його першого гідрування скорочувався, перша швидкість поглинання водню прискорювалася, гістерезис знижувався, а тиск дисоціації гідридів (при $25^\circ C$) збільшувався при $x < 0,3$, але зменшився в діапазоні $x = 0,3$ до $0,9$. Враховуючи дію геометричних та електричних факторів.

Можна використовувати Al для зниження тиску плато. З заміщенням Al середній тиск плато знижується з 50 атм у $MmNi_5$ до 0,5 атм у $MmNi_{4.2}Al_{0.8}$, але максимальна ємність

зберігання зменшується з 1,44 до 1,3 мас.% зі збільшенням нахилу плато [294]. Однак, як відомо, Fe збільшує ємність зберігання водню (1,5 мас.% Для $\text{MmNi}_{4.6}\text{Fe}_{0.4}$) зі зменшенням відхилення та гістерезису [295, 296].

Наша дослідницька група спробувала використати зразу декілька елементів для заміщення. Ми синтезували ряд сплавів $\text{Mm}_{1-x-y-z}\text{Ca}_x\text{Ni}_5\text{Fe}_y\text{Al}_z$. Ця композиція втілює всі переваги та недоліки вищезазначених елементів. Це дозволило нам компенсувати деякі недоліки та отримати більше мас.% Як результат, ми отримали композицію $\text{Mm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ni}_{4.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Al}_{0.1}$, що має максимальну ємність зберігання 2,2 мас.%. Але є і недолік: сплав $\text{Mm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ni}_{4.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Al}_{0.1}$ десорбується за 70 хв порівняно з 14 хв у початковому матеріалі MmNi_5 .

Порівнюючи сплави, представлені в цій частині, ми можемо відзначити збільшення максимальної ємності зберігання з 1% і 1,25% (MmNi_5 і LaNi_5 відповідно) до 1,65% в $\text{Mm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ni}_{4.6}\text{Fe}_{0.3}\text{Al}_{0.1}$ при температурі навколишнього середовища і тиску до 60 атм.

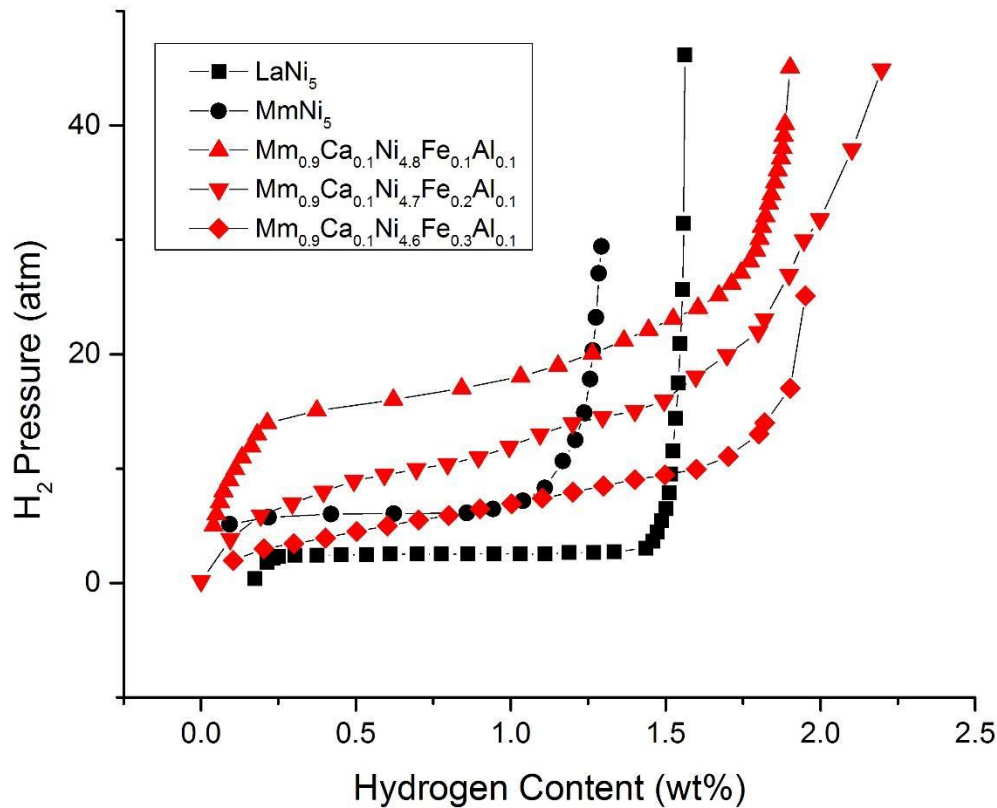


Рисунок 4.1. Ізотерми композиції-тиску десорбції $\text{Mm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ni}_5 - x\text{A}_{0.1}\text{Fe}_x$ при 300 К з ізотермами композиції-тиску десорбції LaNi_5 при 303 К [297] та MmNi_5 при 273 К [298].

4.2. Гідриди типу AB₂

Фази Лавеса або AB₂ - інший тип сплавів з високим потенціалом для зберігання водню. Зазвичай ці сплави існують в трьох типах кристалічної структури: кубічній C15 (MgZn_2 , ZrV_2), гексагональній C14 (MgCu_2 , ZrMn_2) і подвійній гексагональній C36 (MgNi_2). Фази Лавеса показують відносно високу ємність ($\text{ZrV}_2\text{H}_{5.3}$, $\text{ZrMn}_2\text{H}_{3.6}$, $\text{ZrCr}_2\text{H}_{3.4}$), більш швидку кінетику, більш тривалий термін служби і відносно низьку вартість в порівнянні з системами, пов'язаними з LaNi_5 . Однак їх гідриди занадто стабільні при кімнатній температурі і більш чутливі до забруднень. [299, 300].

У цьому розділі ми беремо сплави Ti-Mn Laves в якості еталонного матеріалу сімейства AB₂ через їх легку активацію, хорошу кінетику гідрування-дегідрування, високу ємність накопичення водню і відносно низьку вартість. Однак у них є дві критичні проблеми. По-перше, це високий тиск плато сплавів при кімнатній температурі і тиску більше 20 атм. Друге - це похиле плато або великий гістерезис. Важливо вирішити обидві проблеми одночасно. [301, 302]

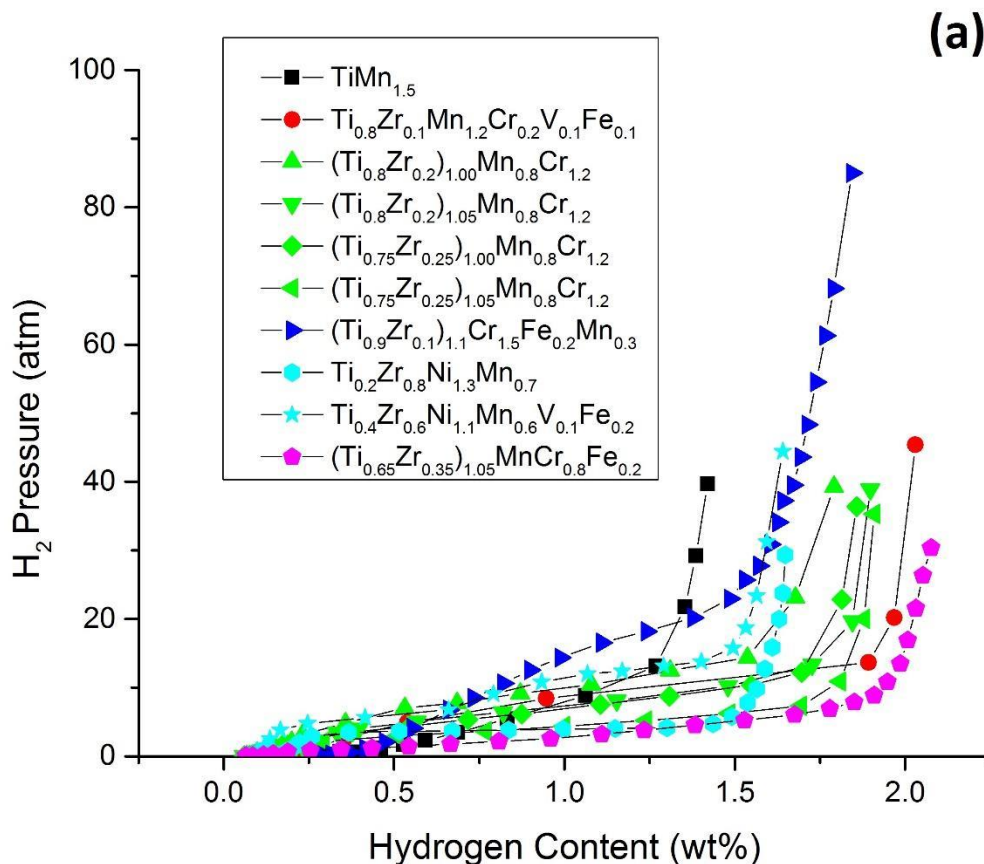
У 2005 році група Toyota продемонструвала використання сплавів Ti_{1.1}MnCr в резервуарі високого тиску МН. Цей сплав має максимальну ємність зберігання 1,9 мас.%, Але він був досягнутий тільки за тиску водню близько 350 атм при кімнатній температурі. [303] Kandavel та ін. [304] працювали над заміщенням за допомогою Zr в сплаві Ti_{1.1}CrMn для досягнення сприятливих умов сорбції водню і максимальної місткості при зберіганні. Збільшення вмісту Zr призводить до зменшення плато рівноважного тиску сорбції водню і прискоренню кінетики поглинання, пов'язаного зі збільшенням ємності накопичення водню з 1,9 до 2,2 мас.% для Ti_{1.1}CrMn і (Ti_{0.9}Zr_{0.1})_{1.1}CrMn відповідно. Також Park і ін. [305] виконали роботу за темою гідридів металів на основі Ti - Zr - Mn - Cr і зробили висновок, що при збільшенні співвідношення (Ti - Zr) / (Mn - Cr) водень десорбується у вузькому інтервалі температур, що також спостерігається в сплавах з чітко визначеним плато. Однак ступінь нахилу була ще високою. Також було виявлено, що заміна V була дуже ефективною в поліпшенні похилих властивостей.

Раніше в 1995 році Морі та ін. [306] підготували дослідили (Ti, Zr) (Ni, Mn, X)₂ сплави, де X це V або / та Fe. Результати були наступними: V робить гістерезис невеликим і знижує тиск плато. Ni підвищує тиск на плато і зменшує ширину області плато. Fe робить область плато плоскою і збільшує ширину області плато.

Покращені властивості накопичення водню для температури 303-308 K і тиску 1-15 атм для стаціонарного зберігання водню були досягнуті для сплавів типу AB₂ фази

Лавеса шляхом введення нестехіометрії на стороні А сплавів $(\text{Ti}_{0.65}\text{Zr}_{0.35})_{1+x}\text{MnCr}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$. З вимірювань тиску-складу-ізотерми було виявлено, що максимальна ємність зберігання водню становить близько 2,2 мас.% при 35 атм і 305 К для $(\text{Ti}_{0.65}\text{Zr}_{0.35})_{1.1}\text{MnCr}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$, що приблизно на 16% вище, ніж з комерційно доступного Hydralloy C5. Кінетика гідрування цих сплавів відносно швидко досягає повної ємності протягом 10 хвилин без будь-яких вимог для активації.

Слід згадати про сплави без цирконію. $\text{Ti}_{1.02}\text{Cr}_{1.0}\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$ досяг оборотної ємності зберігання водню 1,55 мас.% При температурі вище 233 К. Але без цирконію ефективна ємність водню може бути досягнута тільки при тиску понад 70 атм. [307] Це також доводить ефективність Zr в сплавах фази Лавеса.



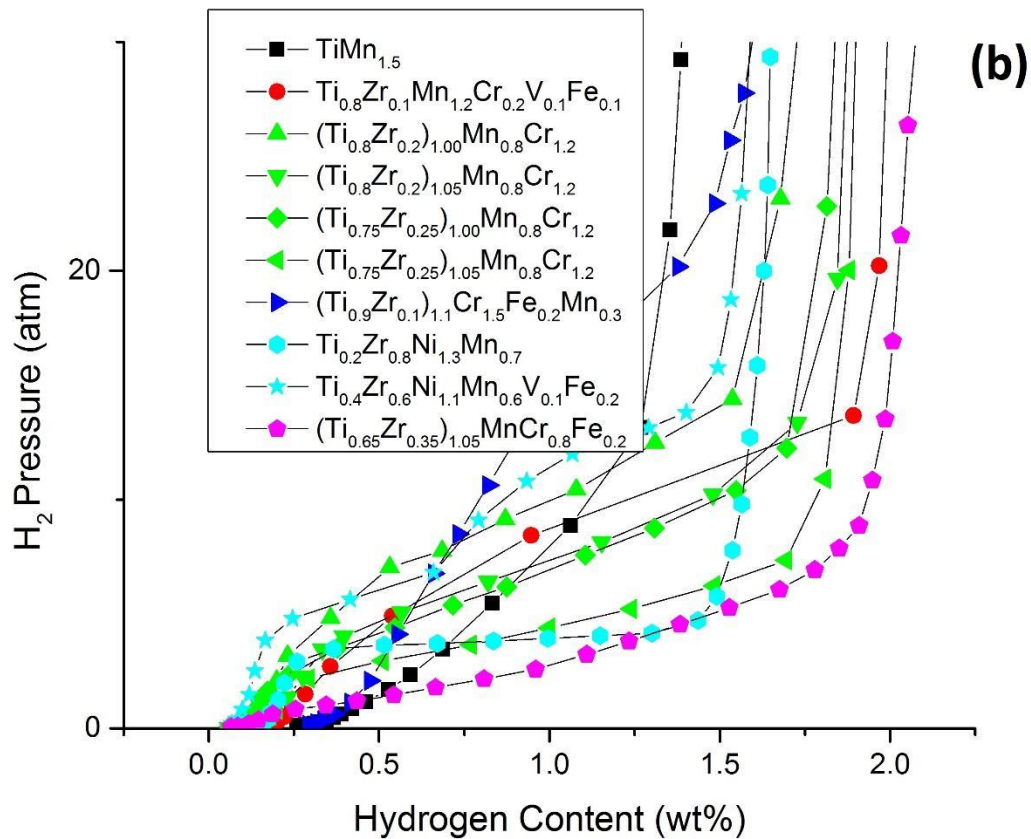


Рисунок 4.2. Ізотерми складу-тиску десорбції $\text{TiMn}_{1.5}$ при 303 К [308], $(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)_{1+y}\text{Mn}_{0.8}\text{Cr}_{1.2}$ при 303 К [309], $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.1}\text{Mn}_{1.2}\text{Cr}_{0.2}\text{V}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}$ при 303 К [310], $(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})_{1.1}\text{Cr}_{1.5}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}$ при 303 К [311], $\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{Ni}_{1.3}\text{Mn}_{0.7}$ і $\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{Ni}_{1.1}\text{Mn}_{0.6}\text{V}_{0.1}\text{Fe}_{0.2}$ при 303 К [312], $(\text{Ti}_{0.65}\text{Zr}_{0.35})_{1.05}\text{MnCr}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$ при 305 К в діапазоні тисків до 100 атм (а) і до 30 атм (б).

4.3. Гібриди типу АВ

Сплави типу АВ є привабливими матеріалами для зберігання водню через малу молярну масу і велику ємність зберігання водню. Сплави TiFe з кубічною структурою типу CsCl є найбільш відомими сплавами цього класу і одним з кращих відомих матеріалів для зберігання водню. [313, 314]

Інтерметалеві з'єднання TiFe є одним з найбільш перспективних сплавів завдяки їх величезній теоретичній ємності для зберігання водню (1,8 мас.%) в умовах, близьких

до навколишнього середовища, поширеності та низькій вартості. Основним недоліком TiFe є поверхневе окислення і, отже, труднощі в гідрогенізації (для активації потрібно 573 K) з малим допуском отруєння, що призводить до значного погіршення сорбції водню навіть слідовими кількостями газів, включаючи кисень і пари води. [315-317]

Для вирішення цих проблем було написано багато різних наукових робіт. Наприклад, проводилися роботи по частковій заміні базового елемента [318-319], механічному легування [320, 321], модифікації поверхні [322], прокатці канавок і крутіння під високим тиском [333, 334]. Більшість з цих досліджень не привело до поліпшення властивостей зберігання водню. Зазвичай результатом було зменшення максимальної кількості поглинання водню і підвищення температури десорбції інтерметалічних гідридів.

В одному з найбільш багатообіцяючих досліджень Н. Shang і ін. [335] синтезували $\text{Ti}_{1.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}$ та продемонстрували, що часткова заміна Fe на Mn допомагає знизити температуру процесу активації з 573 K до 423 K і збільшити кількість водню, що зберігається, з 1,35% до 1,5% при температурі навколишнього середовища і тиску 30 атмосфер. У той же час ентальпія збільшується майже в два рази, це можна визначити як основний недолік даного рішення.

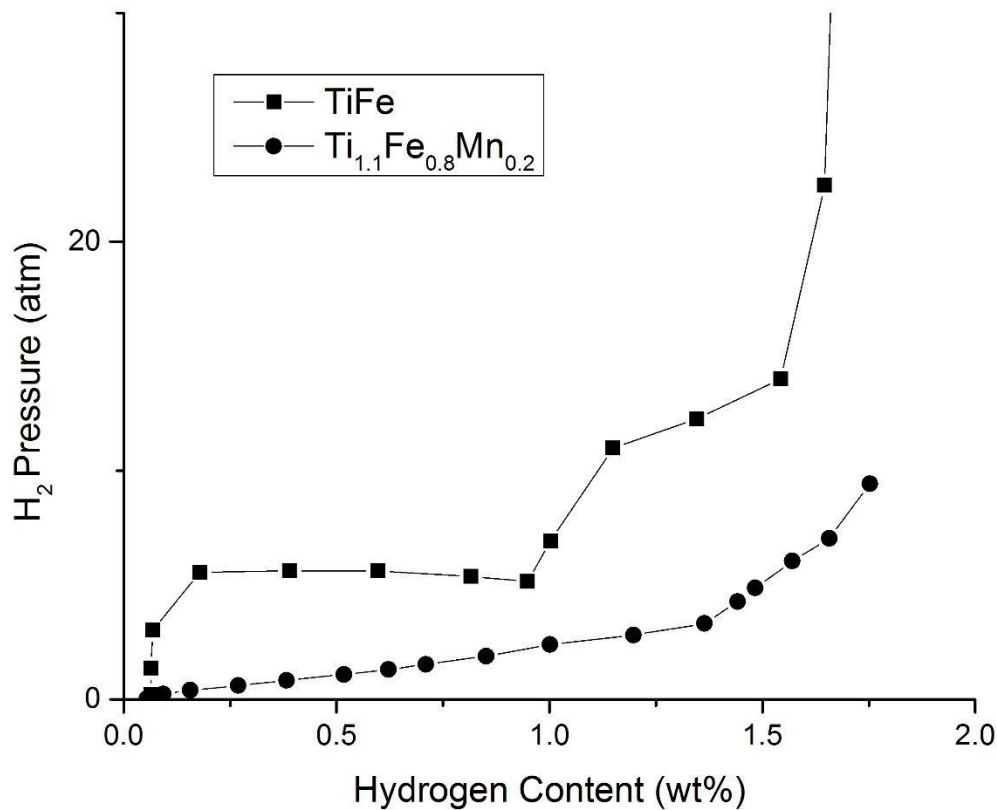


Рисунок 4.3. Ізотерми композиції-тиску десорбції TiFe при 303 К [334] та Ti_{1.1}Fe_{0.8}Mn_{0.2} при 313 К [335].

4.4. Гідриди типу AB₃

Структуру сполук AB₃ (типу PuNi₃) отримують шляхом поєднанням AB₅ та AB₂ [AB₅ + 2 (AB₂) = 3 (AB₃)]. З точки зору газотвердих реакцій, гідридні характеристики фаз LaNi₃ / CaNi₃ і RT₃ (R = Dy, Ho, Er, Tb, Gd; T = Fe або Co) показали, що ємність зберігання водню фаз AB₃ перевищує ємність LaNi₅ [336].

Завдяки особливій кристалічній структурі сполук AB₃ можна комбінувати елементи Mg, Ca та рідкоземельні на А частині. К. Kadir та ін. [337] синтезували сплав (La_{0.65}Ca_{0.35})(Mg_{1.32}Ca_{0.68})Ni₉, який поглинає ~ 1,87 мас.% H₂ при ~ 33 атм H₂ і температурі 283 К. А J.Chen та ін. [338] отримали LaCaMgNi₉, який поглинає до 1,8

мас.% водню при 293 К і тиску водню 33 атм. Для цієї частини обидва дані сплави приймаються як основні сплави AB₃.

З метою поліпшення працездатності сплаву типу La – Mg – Ca – Ni AB₃, Lim та ін. досліджували вплив порційних заміन Ce та Al на властивості гідрування

La_{0.65-x}Ce_xCa_{1.03}Mg_{1.32}Ni_{9-y}Al_y. [339] Їх результати показали, що ємність зберігання водню значно знизилася після заміщення за допомогою Ce та Al.

Нашою групою було досліджено вплив часткової заміни елемента Y на загальні властивості зберігання водню (La_{0.65}Ca_{0.35})(Mg_{1.32}Ca_{0.68})Ni₉. При 1 атм тиску H₂ ємність десорбції водню зразка La_{0.60}Y_{0.05}Mg_{1.32}Ca_{1.03}Ni₉ становила приблизно 1.624 мас.%, 1.616 мас.%, 1.610 мас.% при 298 К, 313 К та 333 К відповідно. А тиск можна змінювати в діапазоні 1–10 атм, змінюючи кількість Y.

Вплив часткової заміни R (R = Nd, Gd та Er) на Ca на фазові структури та властивості зберігання газоподібного водню сполуки Ca₂MgNi₉ досліджував у 2019 році J.H. Zang та ін. [340] Результати показали, що сплави з Gd, Er або Nd (1,4 мас.%, 1,2 мас.% і 1,5 мас.% відповідно) замість La (1,87 мас.%) мають меншу максимальну ємність зберігання.

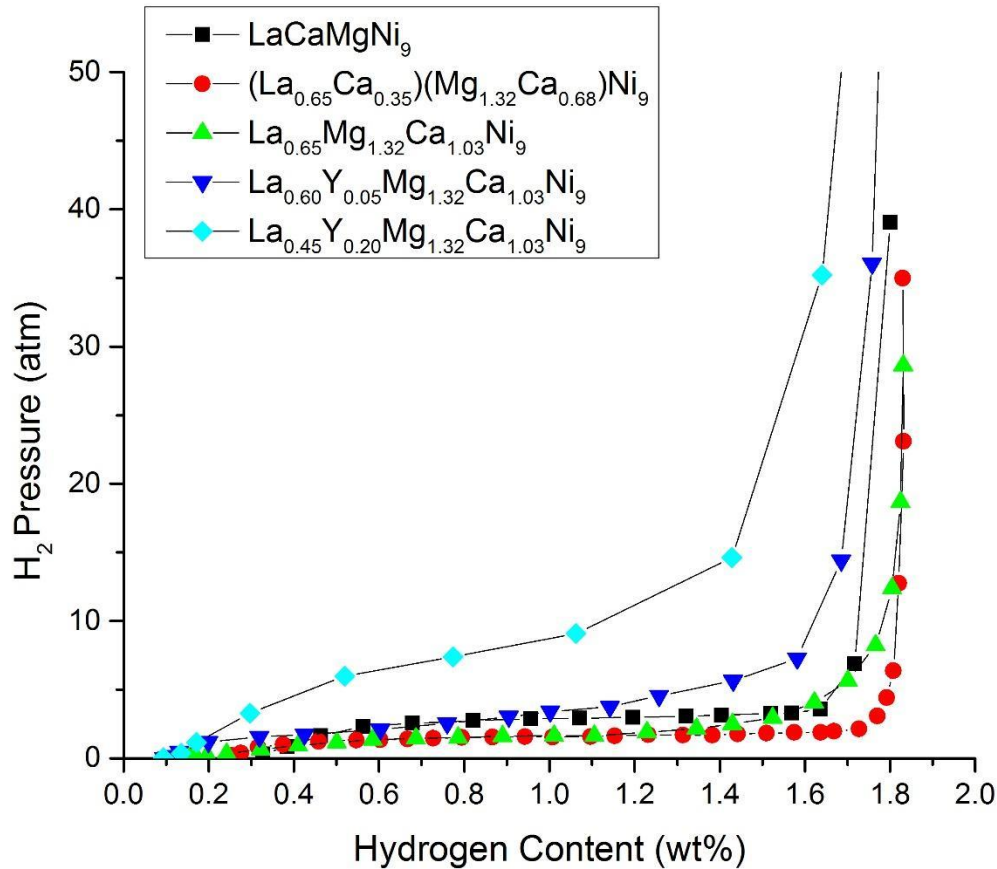


Рисунок 4.4. Ізотерми композиції-тиску десорбції LaCaMgNi_9 при 293 К [338], $(\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35})(\text{Mg}_{1.32}\text{Ca}_{0.68})\text{Ni}_9$ при 283 К [339] та $\text{La}_{0.65-x}\text{Y}_x\text{Mg}_{1.32}\text{Ca}_{1.03}\text{Ni}_9$ при 298 К.

4.5. Сплави твердого розчину

Металургійно кажучи, термін «сплав твердого розчину» означає первинний елемент (розчинник), в якому розчиняються один або кілька другорядних елементів (розчинників). На відміну від інтерметалічного з'єднання, розчинник не повинен бути при цілому цілістним чи майже цілістним у стехіометричному відношенні до розчинника і присутній у випадковому (невпорядкованому) замісному або інтерстиціальному розподілі в межах основної кристалічної структури. Кілька сплавів твердих розчинів утворюють оборотні гідриди, зокрема, на основі розчинників Pd, Ti, Zr, Nb та V. [341]

Метал ванадій з кристалічною структурою ВСС є одним із сприятливих матеріалів для зберігання водню через свою високу місткість. Він поглинає водень і спочатку утворює β фазу (VH або V_2H), а потім γ фазу (VH_2). Фаза β настільки стабільна, що реакція десорбції водню ніколи не відбувається при помірних умовах. З іншого боку, γ фаза не така стабільна, як β фаза та реакція її поглинання та десорбції водню, $VH + 1/2H_2 \rightleftharpoons VH_2$, проходить при помірних температурах і тиску. Тому лише приблизно половину кількості водню, що поглинається у металі ванадію, може бути використана в процесах адсорбції та десорбції водню. [342]

Для вирішення цього питання ефект легування використовували Н. Yukaawa та ін. [343] Їх дослідження впливу легуванням 1% моллю з варіативними елементами дозволяє оцінити, що буде відбуватися всередині складніших гідридів.

Сплав твердого розчину $Ti-V-Cr$ ВСС є одним із найбільш перспективних сплавів для зберігання водню через високу ємність при кімнатній температурі [344, 345]. Однак однією з проблем є великий нахил плато адсорбції та десорбції водню. Для поліпшення плато гомогенізацію проводили термічною обробкою [346, 347] та обробкою розплавом [347, 348]. Однак, утворення збагаченої фази Ti під час термічної обробки та окислення Ti під час гасіння розплаву зменшує кількість водню, що зберігається, та ускладнює процес активації [347].

Х. Liu та ін. [346] використовували термічну обробку та добавку Se для поліпшення плато сплаву $Ti_{32}Cr_{46}V_{22}$ ВСС. Термообробка є корисним способом зробити плато більш плоским завдяки гомогенізації мікроструктури, а добавка Se також покращує площинність плато та збільшує вміст водню через гомогенізацію складу та зниження концентрації кисню. Термооброблений сплав $Ti_{32}Cr_{46}V_{22}Se_{0.4}$ може виділяти 2,00 та 2,52 мас.% водню при 343 та 298K та тиску 1 атм відповідно. Важливо зазначити, що в міру підвищення температури кількість можливого запасу водню падає.

Tsukahara [348] повідомив про сплав V-Ti-Cr зі складом 60 % V, 15 % Ti і 25 % Cr. Він має ефективну ємність для зберігання водню 2,62 мас.%. Оскільки ціна чистого V дуже висока L. Luo та ін. [353] намагалися замінити ванадій на залізо, щоб зменшити вартість. Максимальна ємність для зберігання водню $V_{48}Fe_{12}Ti_{15}Cr_{25}$ була досягнута при 315 K, що становить 1,98 мас.%. Сплав має менші ємності для зберігання водню, ніж інші сплави серії V-Ti-Cr. Причинами зменшення ємностей для зберігання водню є менша постійна решітка та об'єм комірок. Константа решітки сплавів тісно пов'язана з кількістю поглинання / десорбції водню [340, 342, 344]. $V_{48}Fe_{12}Ti_{15}Cr_{25}$ має менші проміжні місця для зберігання атомів водню, що може призвести до зниження ємності накопичення водню, більш високого тиску на плато та нижчого гістерезису для сплаву.

Наш відділ також працював над сплавами V-Ti-Cr-Fe, проведено часткові дослідження заміщення Co і Zr для збільшення ємності зберігання та покращення циклічних властивостей. Далі отримали: потужність поглинання та десорбції водню сплавів $(VFe)_{60}(TiCrCo)_{40-x}Zr_x$ зменшується із збільшенням вмісту Zr. Максимальна потужність десорбції досягає 2,10 мас.% При $x = 0$, тоді як 1,88 мас.% при $x = 2$. Це можна пояснити зменшенням об'єму фази ВСС, тоді як вміст інших фаз збільшується зі збільшенням Zr. У той же час швидкість деградації десорбційних властивостей зменшується із збільшенням Zr. Від 10,9% через 10 циклів, коли $x = 0$ до 4,5%, коли $x = 2$. Крім того, у міру збільшення вмісту Zr, період інкубації гідратації скорочується з 120 с для сплаву, коли $x = 0$ вниз до 4 с для сплаву, коли $x = 2$. Більше 90% максимальної здатності поглинання водню досягається за 400 с при $x = 0$, тоді як близько 150 с при $x = 2$.

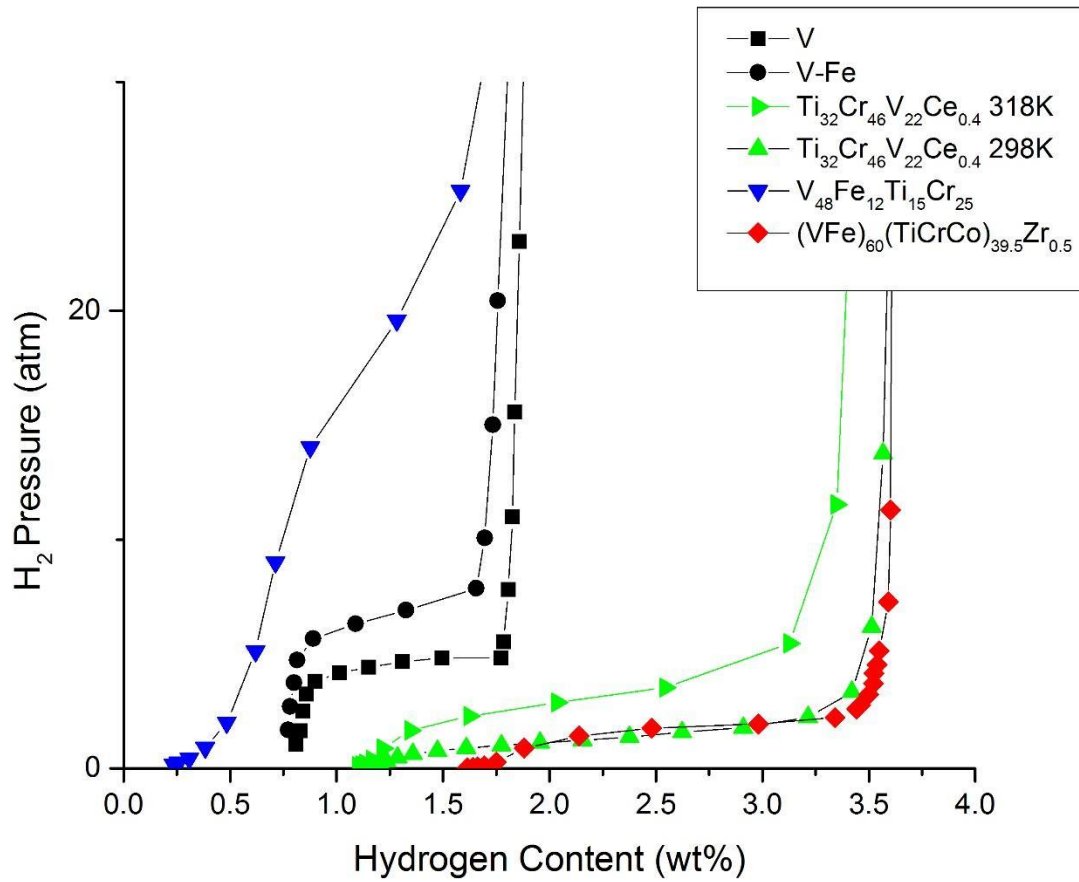


Рисунок 4.5. Ізотерми композиції-тиску десорбції V і V-Fe при 313 К [346], $\text{Ti}_{32}\text{Cr}_{46}\text{V}_{22}\text{Ce}_{0.4}$ при 298 К і 318 К [347], $\text{V}_{48}\text{Fe}_{12}\text{Ti}_{15}\text{Cr}_{25}$ при 295 К [348] і $(\text{VFe})_{60}(\text{TiCrCo})_{39.5}\text{Zr}_{0.5}$ при 298 К.

5. Підготовка зразків та дослідження характеристик

Інтерметалічні зразки $Mm_{0.9}Ca_{0.1}Ni_{4.9-x}Fe_xAl_{0.1}$ ($x = 0, 0.1, 0.2$ та 0.3) були підготовлені методом дифузії твердого тіла шляхом взяття стехіометричних кількостей високочистих рідкоземельних елементів (склад: La 22%, Ce 52%, Nd 15% та Pr 11%), кальцію, нікелю, алюмінію та заліза. Кальцій поміщали в ємність з маслом, що не містить кисню. Під час утворення гранул, масло видаляли з поверхні гранул кальцію. Окисну плівку, що утворюється на поверхні, також видаляли і утворювали гранули з усіх необхідних інгредієнтів у стехіометричному співвідношенні. Виготовлений матеріал розплавляли в індукційній печі 18 кВт під атмосферою аргона. Гранули тричі розплавляли для гомогенізації. Оскільки кальцій дуже сильно схильний до окислення, то в два етапи утворюється спеціальна композитна гранула, так щоб Ca залишався всередині гранул, покритий усіма іншими інгредієнтами навколо неї. Серед усіх інгредієнтів Ca має мінімальну температуру кипіння (1757 K), що трохи вище температури плавлення Ni. При нормальному процесі синтезу може бути втрата деякого Ca, присутнього на поверхні гранул до утворення структури типу AB5. Синтез композитною гранулу дозволяє уникнути цього типу втрат. Це також запобігає окисленню Ca на поверхні гранул протягом часового інтервалу утворення гранул та її плавлення в печі.

Синтезовані сплави подрібнювали механічно, а дрібний порошок сплавів піддавали рентгенодифракційній характеристиці за допомогою рентгенівського дифрактометра Philips (PW 1710), оснащеного графітовим монохроматором, що працював з мідним випромінюванням $K\alpha$. Щоб вивчити вплив гідрогенізації / дегідрування на структуру сплаву водню, було зафіксовано рентгенівську дифракцію дегідрованного сплаву після 10 циклів гідрування / дегідрування.

Поведінку гідрування досліджували за допомогою моніторингу кривих активації, ізотерм композиції-тиску десорбції та кінетики десорбції в стаціонарних станах сплавів. Усі експерименти проводили при кімнатній температурі 300 K. Перед

початком процесу гідрування в сталевому реакторі створювали вакуум 10^{-5} торр, що містить 5 г порошку сплаву зі складом $Mm_{0.9}Ca_{0.1}Ni_{4.9-x}Fe_xAl_{0.1}$ ($x = 0, 0.1, 0.2$ та 0.3). Після цього в реактор для заповнення гідрогенізації асинтезованого сплаву заливали газ водню 80 атм. Від першого циклу гідрування було виявлено, що матеріали поглинають значну кількість водню. Кількість десорбованого водню контролювали методом витіснення об'єму за допомогою апарату Сіверта. Система була приведено до 10^{-5} торр між кожним циклом процесу гідрування / дегідрогенізації. Аналогічна методика була використана для моніторингу кількості десорбованого водню як функції часу для отримання кінетичних кривих. РС-ізотерми адсорбції та кінетика десорбції реєструвались через кілька циклів гідрування / дегідрування, коли було досягнуто оптимальної ємності зберігання.

$(Ti_{0.65}Zr_{0.35})_{1+x}MnCr_{0.8}Fe_{0.2}$ ($x = 0, 0.05, 0.075$ та 0.1) C14 сплави фази Левісу типу AB2 були синтезовані методом індукційного плавлення (Phoenix Scientific Industries). Всі матеріали, що входять до складу стехіометричного співвідношення, знаходяться в атмосфері аргону під тиском 1 бар. Ці сплави переплавляли три рази, щоб досягти однорідного складу. Протягом усього процесу плавлення рівень кисню утримувався нижче 60 проміле. Розплавлені сплави мали сріблястий колір і крихкі за своєю суттю. Структурні дослідження сплавів проводили за допомогою рентгенівського дифрактометра D8 Bruker aXS Advance з випромінюванням Cu K α ($\lambda = 1,54056$ Å). Мікроструктурний аналіз та склад цих сплавів були вивчені за допомогою скануючої електронної мікроскопії Philips XL 30 (SEM), оснащеної енергетично-дисперсійним аналізом за допомогою рентгенівського випромінювання (EDAX), використовуючи напругу 20 кВ та розмір плями 5,0. Адсорбція/десорбція (PCI) та кінетика гідрування цих сплавів вимірювали за допомогою каліброваного апарату Сіверта в діапазоні тиску 0,1-50 бар та при температурі в межах 32-70 ° C. Приблизно 0,5 г частинок сплаву було використано для вимірювання властивостей

накопичення водню. Перед будь-якими вимірюваннями рівноваги проводили три цикли гідрування та дегідрування. Після кожного вимірювання ізотерми гідрогенізації та дегідрогенізації зразок піддавали вакууму 10-2 Торр протягом 15 хв. Для отримання механізму реакції та констант швидкості вимірювали кінетику гідрування після декількох циклів гідрування та дегідрування в температурному діапазоні 32-70 ° С ($(\text{Ti}_{0.65}\text{Zr}_{0.35})_{1-x}\text{MnCr}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$). Властивості гідрування та дегідрування сплавів $(\text{Ti}_{0.65}\text{Zr}_{0.35})_{1+x}\text{MnCr}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$ ($x = 0, 0.05, 0.075$ та 0.1) сплавів також вивчалися за допомогою диференціальної скануючої калориметрії високого тиску (HP-DSC, Netzsch, DSC 204 HP Phoenix) в діапазоні температур 30-250 ° С при постійній швидкості виходу 5 °С / хв при тиску водню від 4 до 20 бар. Швидкість потоку водню підтримували на рівні 100 мл / хв протягом усього вимірювання за допомогою регулятора масового потоку Bronkhorst EL-Flow.

Рентгенограми $(\text{Ti}_{0.65}\text{Zr}_{0.35})_{1+x}\text{MnCr}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$ ($x = 0, 0.05, 0.075$ та 0.1) виявляють однофазне утворення цих сплавів, які кристалізуються у гексагональній фазі С14. На рентгенівських дифрактограмах було вказано, що піки дифракції зміщуються у напрямку до нижнього рівня, коли нестехіометрія збільшується від 0 до 0.1. Параметри решітки цих сплавів були обчислені з пікових позицій рентгенівської дифракції. Параметр решітки a збільшується з 4.923 (1) Å до 4.941 (1) Å і c збільшується з 8.071 (3) Å до 8.112 (3) Å при збільшенні нестехіометрії на стороні А. Об'єм осередкової комірки, обчислений з параметрів решітки, лінійно збільшується з 169,4 (1) Å³ до 171,5 (1) Å³ з величиною нестехіометрії на стороні А.

Сплави типу La (Y) -Mg-Ca-Ni AB₃ отримували методом індукційного плавлення. Через різні температури плавлення металів процес підготовки сплаву був розділений на два етапи. По-перше, метали La, Y, Ni плавився разом, утворюючи сплави La (Y) -Ni. Потім метали Mg і Ca додавали одночасно для утворення сплавів La (Y) -Mg-Ca-Ni. Для компенсації втрат за нестабільністю формування під час процесу плавлення додавали надмірну долю Mg та Ca. Злиток перевертали і переплавляли три рази для

досягнення однорідності. Потім всі зливки відпалювали при 900°C протягом 20 год в атмосфері Ar. Після цього зливки механічно подрібнювали до дрібних порошків (80 подрібнених зразків для вимірювання об'єму зберігаємого водню та 500 подрібнених зразків для характеристики XRD). Отримані зразки порошку безпосередньо використовували для дослідження структурних характеристик та вимірювань властивостей без будь-яких подальших очищень.

Хімічні склади сплавів були ідентифіковані за допомогою індуктивно пов'язаної плазмової спектрометрії (ICP). Кристалічні структури різних зразків були вивчені за допомогою крокової рентгенівської дифракції порошку (XRD) (рентгенівський дифрактометр PANalytical Xpert Pro), використовуючи монохромне випромінювання Cu K α та 2θ сканування при 40 кВ x 300 мА. Шаблони XRD були проаналізовані Jade 6 та уточнені програмним забезпеченням FullProf Suite Toolbar. Поверхнева морфологія досліджувалася за допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM) (Hitachi S4800) у поєднанні з енергетично-дисперсійним рентгенівським спектрометром (EDS) та детектором розсіяних електронів (BSE). Крім того, точні фазові композиції додатково спостерігали за допомогою електронного мікропробного аналізу (EPMA) (JEOLJXA 8230).

Криві тиску-композиції-температури (PCT) вимірювали за спеціально розробленим апаратом Сіверта, використовуючи 99,999% чистоти водню. Перед вимірюванням PCT всі сплави активувались тричі. Під час процесу активації сплави спочатку знежирювали у вакуумі при 300°C протягом 2 год, а потім гідрогенізували під тиском H_2 -2.5 МПа протягом 30 хв при 25°C .

Дифрактограми вказують на те, що всі сплави складалися з багатофазних структур. Для сплаву без заміщення Y спостерігали три фази: фаза AB3 з ромбоєдральною структурою типу PuNi_3 , фаза AB5 з шестикутною структурою типу CaCu_5 і невелику кількість транс-домішки фази Ni. Після заміщення елемента Y фаза домішки Ni майже зникла, і було виявлено лише дві основні фази: фаза AB3 та фаза AB5.

$(VFe)_{60}(TiCrCo)_{40-x}Zr_x$ ($0 < x < 2$) сплави досліджували з чистотою сировини близько 100%. Злитки сплаву готували методом дугового плавлення у мідному тиглі, охолоджену водою, в атмосфері аргону. Щоб забезпечити однорідність композиції, всі зливки перевертали і повторно розплавляли протягом 5 разів з подальшим відпалом при 1673 К протягом 30 хв.

Кінетику поглинання водню та ізотерми десорбції водню вимірювали при 298 К за допомогою апарату Сіверта. Перед вимірюванням кінетики поглинання водню та кривих РСТ десорбції водню злитки подрібнювали на шматки менше 5 мм в повітрі. Шматки поміщали в реактор, який відкачували за допомогою обертового насоса при 298 К протягом 30 хв. Потім водень під тиском 4 МПа та чистотою 99,999% вводили в реактор. У тестах циклу адсорбції/десорбції один цикл визначали наступним чином: сплав гідрогенізували під тиском 4 МПа протягом 30 хв при 298 К, потім відкачували ротаційним насосом протягом 30 хв для дегідрування при 673 К.

Фази всіх сплавів визначали за допомогою рентгенівського дифрактометра з використанням випромінювання $Cu\ K\alpha$ з напругою в трубці 35 кВ та струмом 25 мА. Уточнення структури проводилося шляхом крокового сканування зі швидкістю сканування $0,04^\circ / \text{с}$, часом вибірки 10 с та кутами сканування від 20° до 90° . Скануюча електронна мікроскопія (SEM) (JSM-7500F) у поєднанні з енергетично-дисперсійним рентгенівським спектрометром (EDX) була використана для аналізу мікроструктур та елементного розподілу сплавів.

6. Розробка стартап проекту

6.1. Опис ідеї проекту

Опис ідеї стартап-проекту

Зміст ідеї	Напрямки застосування	Вигоди для користувача
Використання новітніх сплавів на основі металогідридів для покращення характеристик зберігання водню в стаціонарних та мобільних системах	1. Відновлювальна енергетика	Зберігання енергії для забезпечення незалежного та екологічно чистого джерела енергії для застосування в промисловості та користувацького сегменту
	2. Електроніка	Зберігання енергії для забезпечення функціонування транспортних засобів, та довготривале зберігання енергії в якості акумулятора

Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проекту

№ п / п	Техніко-економічні характеристики ідеї	(потенційні) товари/концепції конкурентів				W (слабка сторона)	N (нейтральна сторона)	S (сильна сторона)
		Мій проект	Конкурент 1	Конкурент 2	Конкурент 3			
1.	Економічні	310 у.о.	270 у.о.	240 у.о.	200 у.о.	-		
2.	Призначення	Металогідри з використанням багатоконпонетної структури для підвищення об'єму зберігання водню	Металогідри з використанням 3х конпонетної структури для підвищення об'єму зберігання водню	Металогідри з використанням 2х конпонетної структури для зберігання водню	Металогідри з 1 конпонетної структури для зберігання водню			+

3.	Надійність	Гарантійний термін роботи – 4500 циклів заряду/розряду	Гарантійний термін роботи – 5700 циклів заряду/розряду	Гарантійний термін роботи – 3200 циклів заряду/розряду	Гарантійний термін роботи – 4000 циклів заряду/розряду		+	
4.	Технологічні	Типова конструкція системи зберігання водню з багатокompонентною та стабільною структурою	Типова конструкція системи зберігання водню з 3х компонентною структурою	Типова конструкція системи зберігання водню з 2х компонентною структурою	Типова конструкція системи зберігання водню з 2х компонентною структурою			+
5.	Ергономічні	-	-	-	-		+	
6.	Органолептичні	-	-	-	-		+	
7.	Естетичні	-	-	-	-		+	
8.	Транспортабельності	Поставляється у вигляді капсул довільного об'єму	Поставляється у вигляді капсул довільного об'єму	Поставляється у вигляді капсул довільного об'єму	Поставляється у вигляді капсул довільного об'єму		+	
9.	Екологічність	Екологічно	Екологічно	Екологічно	Екологічно		+	
10	Безпека	Умовно безпечно	Умовно безпечно	Умовно безпечно	Умовно безпечно		+	

Конкурент 1: Виробник водневих матеріалів «Toyota».

Конкурент 2: Виробник водневих матеріалів «BMW».

Конкурент 3: Виробник водневих матеріалів «Numera».

6.2. Технологічний аудит ідеї проекту

Технологічна здійсненність ідеї проекту

№ п/п	Ідея проекту	Технології реалізації	Наявність технологій	Доступність технологій
1.	Модернізація структури водневого модулю зберігання енергії задля	Багатоелементна структура утворена методом дугової плавки	Наявна	Доступно
		Багатоелементна структура утворена	Наявна	Недоступно через велику вартість при

	покращення його характеристик	барабанно-кульовим млином		масовому виробництві
		Багатоелементна структура утворена методом масопереносу речовини	Наявна, але утворена речовина має пригнічені властивості	Доступно
Обрана технологія реалізації ідеї проекту: Багатоелементна структура утворена методом дугової плавки				

6.3. Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту

Попередня характеристика потенційного ринку стартап-проекту

№ п/п	Показники стану ринку (найменування)	Характеристика
1	Кількість головних гравців, од	3
2	Загальний обсяг продаж, грн/ум.од	3000000 ум.од.
3	Динаміка ринку (якісна оцінка)	Зростає
4	Наявність обмежень для входу (вказати характер обмежень)	Розгортання великого виробництва
5	Специфічні вимоги до стандартизації та сертифікації	Має необхідність в сертифікації як паливного елементу
6	Середня норма рентабельності в галузі (або по ринку), %	175%

Ринок є привабливим для входження.

Характеристика потенційних клієнтів стартап-проекту

№ п/п	Потреба, що формує ринок	Цільова аудиторія (цільові сегменти ринку)	Відмінності у поведінці різних потенційних цільових груп клієнтів	Вимоги споживачів
	Збільшення об'єму зберігаємого водню в системах акумулювання енергії	Компанії виробники транспортних засобів та систем збереження енергії	-	Товар має успішно зберігати енергію, мати підвищену ємність водню в порівнянні з аналогами. Виробники мають конструювати якісні транспортні засоби з великим запасом ходу

Фактори загроз

№ п/п	Фактор	Зміст загрози	Можлива реакція компанії
1.	Наявність кваліфікованих кадрів	Забезпечення якості виробництва вимагає спеціалізованих навичок від персоналу	Пошук персоналу у науково-дослідних інститутах та організаціях
2.	Потреба в ресурсах	Виробництво потребує додаткових умов для створення готового продукту та перевірки його відповідності до заявлених вимог	Укладання договорів з поставниками ресурсів та оренда приміщень для виготовлення та тестування продукту
3	Необхідність в сертифікуванні	Матеріали з високою ймовірністю згорання мають проходити спеціальне сертифікування	Наймання спеціалістів з проходження сертифікації та вкладення додаткової уваги в забезпечення нормативності продукції

Фактори можливостей

№ п/п	Фактор	Зміст можливості	Можлива реакція компанії
1.	Конкуренція	Робота над товаром для покращення його характеристик та здешевлення вартості	Покращення характеристик товару
2.	Попит	Створення власної мережі продажу товарів та співпраця з виробниками	Збільшення виробництва товару. Організація додаткового зворотнього зв'язку з покупцями
3.	Новітність	Галузь обмежено представлена на ринку, з ростом якості буде збільшуватись кількість умовних охочих на фінансування	Додаткова реклама та впровадження роботи з фондами для залучення додаткових коштів у компанію

Ступеневий аналіз конкуренції на ринку

Особливості конкурентного середовища	В чому проявляється дана характеристика	Вплив на діяльність підприємства (можливі дії компанії, щоб бути конкурентоспроможною)
1. Тип конкуренції: - поліполія	На ринку присутня значна кількість компаній;	Підвищення якості товару шляхом розробки нових технологій. Маркетингове просування товару. Об'єднання з існуючими концернами
2. За рівнем конкурентної боротьби - міжнародний	Місцезнаходження фірм не обмежується територіально;	Розробка веб-сайту компанії з наявністю іноземних мов та залучення додаткового колективу для створення якісного обслуговування
3. За галузевою ознакою - внутрішньогалузева	Економічна боротьба між виробниками однієї галузі економіки, що реалізують схожі за характеристиками товари, задовольняючи однієї ті самі потреби. Наявні відмінності у виробничих затратах, якості, ціні, тощо.	Моніторинг ринку конкурентів. Розширення роботи з фондами для забезпечення додаткових інвестицій з різних галузей для розширення можливостей застосування
4. Конкуренція за видами товарів: - товарно-видова	Конкуренція між товарами одного виду	Покращення якостей виготовляемого товару
5. За характером конкурентних переваг - нецінова	Передбачає продаж продукції підвищеної якості нехтуючи ціною	Продаж якісного товару не нижче середньої ринкової пропозиції
6. За інтенсивністю - немарочна	Роль торгової марки незначна	Необхідно створити сильну взаємодію з великими гравцями

Аналіз конкуренції в галузі за М. Портером

С к л а д о в і а н а л і з у	Прямі конкуренти в галузі	Потенційні конкуренти	Постачальники	Клієнти	Товари- замінники
	«Toyota». «BMW». «Hyundai».	Відсутні	Товар продається постачальниками та розробниками	Вимоги до якості та довговічності товару	Замінники в якості інших джерел енергії
В и с н о в к и	Інтенсивність досить висока, конкуренти вже давно на ринку	Відсутні	Постачальники встановлюють додаткові умови роботи на ринку	Товар має задовольняти зазначені потреби	Обмеження в ціні та екологічності

Для створення конкурентоспроможності на ринку, до розробки товару необхідно залучити кваліфікованих науковців та інженерів для покращення характеристик поточного продукту та розробки нових. Важливим є залучення маркетологів для створення реклами продукту та просування його на ринок з метою заміщення долі конкурентів. Також необхідно відкривати центри обслуговування клієнтів.

Обґрунтування факторів конкурентоспроможності

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Обґрунтування (наведення чинників, що роблять фактор для порівняння конкурентних проектів значущим)
1.	Ступінь покращення гравіметричних та об'ємних характеристик.	Один з конкурентів надає покращення одної з зазначених характеристик свого продукту, проте не звертає уваги на іншу

2.	Якість розробки з точки зору показників довговічності циклів застосування	Продукт повинен мати високий рівень продуктивності в порівнянні з конкурентами та зберігати його впродовж великої кількості циклів
3.	Наявність наукових ресурсів	Для покращення якості продукції та шляху виробництва потрібні наукові ресурси
4.	Економічний (ціна товару)	Ціна товару має бути раціональною та конкурентоздатною.

Порівняльний аналіз сильних та слабких сторін проекту

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Бали 1-20	Рейтинг товарів-конкурентів у порівнянні з "ЗМ"						
			-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
1.	Ступінь покращення гравіметричних та об'ємних характеристик.	19		+					
2.	Якість розробки з точки зору показників довговічності циклів застосування	16			+				
3.	Наявність наукових ресурсів	14				+			
4.	Економічний (ціна товару)	12							+

SWOT-аналіз стартап-проекту

Сильні сторони: ступінь покращення гравіметричних та об'ємних характеристик.	Слабкі сторони: Економічні (ціна товару)
Можливості: розвиток нового проекту призведе до більшої кількості досліджень в цьому напрямку	Загрози: Збільшення собівартості товару через збільшення вартості ресурсів для виробництва.

Альтернативи ринкового впровадження стартап-проекту

№ п/п	Альтернатива (орієнтовний комплекс заходів) ринкової поведінки	Ймовірність отримання ресурсів	Строки реалізації
1.	Пошук компаній збуту, пошук інвесторів, пошук наукових ресурсів, налагодження виробництва, вихід на ринок	80 %	4 роки

2.	Пошук інвесторів, становлення власної компанії збуту, налагодження виробництва, пошук наукових ресурсів, вихід на ринок	70%	4 роки
----	---	-----	--------

Обрано альтернативу № 1.

6.4. Розроблення ринкової стратегії проекту

Вибір цільових груп потенційних споживачів

№ п/п	Опис профілю цільової групи потенційних клієнтів	Готовність споживачів сприйняти продукт	Орієнтовний попит в межах цільової групи (сегменту)	Інтенсивність конкуренції в сегменті	Простота входу у сегмент
1.	Приватні підприємства	Готові	Високий	Висока	Середня
2.	Приватні особи	Часткова готовність	Низький	Низька	Висока
3.	Державні підприємства	Часткова готовність	Середній	Низька	Висока
Які цільові групи обрано: обрано цільову групу №1.					

Визначення базової стратегії розвитку

№ п/п	Обрана альтернатива розвитку проекту	Стратегія охоплення ринку	Ключові конкурентоспроможні позиції відповідно до обраної альтернативи	Базова стратегія розвитку
1.	Диференційований маркетинг	Інноваційність технології та широке поширення завдяки налагодження контактів з основними гравцями дозволять забезпечити швидке поширення на ринку	Інноваційність технології	Стратегія диференціації

Обрано стратегію диференціації.

Визначення базової стратегії конкурентної поведінки

№ п/п	Чи є проект «першопрохідцем» на ринку?	Чи буде компанія шукати нових споживачів, або забирати існуючих у конкурентів?	Чи буде компанія копіювати основні характеристики товару конкурента, і які?	Стратегія конкурентної поведінки
1.	Так	Так	Так, показники довговічності та концепції використання технік виробництва	Виклику лідера

Визначення стратегії позиціонування

№ п/п	Вимоги до товару цільової аудиторії	Базова стратегія розвитку	Ключові конкурентоспроможні позиції власного стартап-проекту	Вибір асоціацій, які мають сформувати комплексну позицію власного проекту (три ключових)
1.	Підвищена, в порівнянні з конкурентами, продуктивність та довговічність	Диференціація	Інноваційність, покращення гравіметричних та об'ємних характеристик систем зберігання водню.	Оптимальне співвідношення ціна/якість, відсутність необхідності самостійного встановлення продукту, пряма співпраця з великими гравцями індустрії

6.5. Розроблення маркетингової програми стартап-проекту

Визначення ключових переваг концепції потенційного товару

№ п/п	Потреба	Вигода, яку пропонує товар	Ключові переваги перед конкурентами (існуючі або такі, що потрібно створити)
1.	Покращення гравіметричних та об'ємних характеристик систем зберігання водню.	Збільшена ємність водню без кардинальної зміни технології виробництва	Конкуренти не використовують техніку багатокомпонентності для виготовлення продукту та не розгорнули масового виробництва

Опис трьох рівнів моделі товару

Рівні товару	Сутність та складові		
I. Товар за задумом	Типовий багатокомпонентна суміш елементів, що зберігає водень в великій кількості		
II. Товар у реальному виконанні	Властивості/характеристики		М/Нм
	1. Підвищення характеристик зберігання водню		М
	2. Ціна 310 у.о./стандартне пакування		М

	3. Стабільність структури		
	4. Багатоцикловість.		
	Якість: довговічність 4500 циклів		
	Пакування: продукція у вигляді гранул або порошку в капсулах		
III. Товар із підкріпленням	Марка: "HyPower"		
	До продажу: гарантія.		
	Після продажу: доставка, встановлення, консультування.		
За рахунок чого потенційний товар буде захищено від копіювання: патент			

Визначення меж встановлення ціни

№ п/п	Рівень цін на товари-замінники	Рівень цін на товари-аналоги	Рівень доходів цільової групи споживачів	Верхня та нижня межі встановлення ціни на товар/послугу
	50-100 у.о./ стандартне пакування	200 – 270 у.о./ стандартне пакування	>100000 у.о. для підприємств	270 – 390 у.о./ стандартне пакування

Формування системи збуту

№ п/п	Специфіка поведінки цільових клієнтів	Функції збуту, які має виконувати постачальник товару	Глибина каналу збуту	Оптимальна система збуту
	Замовлення товару на сайті (виробник) або через дилерські мережі (посередник)	Доставка продукту, інформування про характеристики, зберігання, сортування.	Канал нульового рівня	Збут продукції через посередників

Концепція маркетингових комунікацій

№ п/п	Специфіка поведінки цільових клієнтів	Канали комунікацій, якими користуються цільові клієнти	Ключові позиції, обрані для позиціонування	Завдання рекламного повідомлення	Концепція рекламного звернення
	Застосування товару для зберігання енергії водню	Прямі - канал комунікації, коли інформація передається безпосередньо від	Збільшення продуктивності зберігання енергії через оптимізовану технологію	Поширення інформації щодо появи іновативного продукту з покращеними характеристиками. Акцентування	Звернення засноване на відмінностях між рекламованим товаром і тим, що пропонують конкуренти.

		інформатора до інформованої особи		уваги на позитивних сторонах товару: вища продуктивність, стабільність, широка комунікація з клієнтами	Звернення ґрунтується на тому чи іншому мотиваційному підході, покликаному впливати на споживчі переваги покупців - наприклад, функціональну перевагу, задоволення, імідж, захоплення.
--	--	-----------------------------------	--	--	--

Висновки:

Можливість ринкової комерціалізації проекту є досить високою через інноваційність технології та нерозвиненість технології прямих конкурентів. Оскільки ринок водневої енергетики наразі є зростаючим, то вихід товару з оптимальним співвідношенням ціна/якість дозволить захопити частину існуючого ринку, з можливістю охоплення нових покупців. Завадою може стати вибір користувачами більш дешевих та менш екологічних аналогів та здорожчання виробництва. В загальному, імплементація проекту є доцільною.

ВИСНОВКИ

Під час виконання магістерської дисертації було здійснено літературний огляд можливих варіантів застосування металогідридів в системах збереження енергії водню та визначено кращі варіанти генерації даної енергії. Розглянуто шляхи застосування та готовність світових виробників до заміни стандартних палив на водень.

Розроблено та створено новітні матеріали на базі багатокомпонентних структур різних родів металогідридів з метою підвищення графіметричних та об'ємних характеристик систем акумуляції водню. Досліджено структуру, хімічний склад та характеристики зберігання водню за допомогою рентгенодифракційної характеристики, мікроструктурного аналізу, апарату Сіверта, диференціальної скануючої калометрії та індуктивно пов'язаної плазмової спектрометрії. В результаті структурних досліджень було доведено формування фаз зберігання водню всім елементним складом.

В роботі було проаналізовано вплив варіації елементного складу на характеристики металогідридів. Встановлено та використано найбільш вдалі варіанти складу інтерметалічних сполук, в результаті чого було отримано наступні сплави: $Mm_{0.9}Ca_{0.1}Ni_{4.6}Al_{0.1}Fe_{0.3}$, $(Ti_{0.65}Zr_{0.35})_{1.05}MnCr_{0.8}Fe_{0.2}$, $La_{0.60}Y_{0.05}Mg_{1.32}Ca_{1.03}Ni_9$ та $(VFe)_{60}(TiCrCo)_{39.5}Zr_{0.5}$. Дані сполуки мають об'єм оборотного зберігання водню на рівні 1.65 мас.%, 1.5 мас.%, 1.55мас.% та 2мас.% відповідно, за кімнатної температури та діапазону тисків від 0 до 100 атмосфер.

Отримані результати є одніми з кращих серед матеріалів різних дослідницьких груп, у порівнянні з ними досягнуто більшої ємності зберігання водню за кімнатної температури та невисокого тиску. Але, необхідно відмітити, що вимог Департаменту енергетики США не було досягнуто. Досягнення даних вимог будуть ціллію подальших досліджень в сфері розвитку водневої енергетики.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Mahfuz MH, et al. Exergetic analysis of a solar thermal power system with PCM storage. *Energy Convers Manage* 2014;78:486–92.
2. Ley MB, et al. Complex hydrides for hydrogen storage – new perspectives. *Mater Today* 2014;17(3):122–8.
3. Stern AG, Stern AG. A new sustainable hydrogen clean energy paradigm. *Int J Hydrogen Energy* 2018:1–12.
4. Burhan M, Shahzad MW, Choon NK. Hydrogen at the Rooftop: compact CPV-hydrogen system to convert sunlight to hydrogen. *Appl Therm Eng* 2017.
5. Graetz J, Vajo JJ. Controlled hydrogen release from metastable hydrides. *J Alloys Compd* 2018;743:691–6.
6. Ivancic TM, et al. Discovery of a new Al species in hydrogen reactions of NaAlH_4 . *J Phys Chem Lett* 2010;1(15):2412–6.
7. Thomas G. Overview of storage development DOE hydrogen program. *Annu Rev*; 2000.
8. Ouyang LZ, et al. Excellent hydrolysis performances of Mg_3RE hydrides. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38(7):2973–8.
9. Han W, Liu DN, Shi YW, Tang JH, Li YF, Ren NQ. Mixed immobilized sludge reactors. *Bioresour Technol* 2014.
10. Han W, Fang J, Liu Z, Tang J. Bioresource technology techno-economic evaluation of a combined bioprocess for fermentative hydrogen production from food waste. *Bioresour Technol* 2016;202:107–12.
11. Han W, et al. Simultaneous dark fermentative hydrogen and ethanol production from waste bread in a mixed packed tank reactor. *J Clean Prod* 2017;141:608–11.
12. Jain RK, Jain A, Jain IP. Effect of La-content on the hydrogenation properties of the $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_{3-x}\text{Cr}_2$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) alloys. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37(4):3683–8.
13. Bradhurst D, Heuer P, Stolarski G. Hydrogen production and storage; 1981.
14. Abad AV, Dodds PE. Production of hydrogen, vol. 3, no. 2015. Elsevier; 2017.
15. Acar C, Dincer I. ScienceDirect comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources. *Int J Hydrogen Energy* 2013;39(1):1–12.

16. Ersöz A. Investigation of hydrocarbon reforming processes for micro-cogeneration systems. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33(23):7084–94.
17. Adris, Pruden, Lim, Grace. On the reported attempts to radically improve the performance of the steam methane reforming reactor. *Can J Chem Eng* 1996;74(2):177–86.
18. Chen HL, Lee HM, Chen SH, Chao Y, Chang MB. Review of plasma catalysis on hydrocarbon reforming for hydrogen production-Interaction, integration, and prospects. *Appl Catal B Environ* 2008;85(1–2):1–9.
19. Krumpelt M, Krause TR, Carter JD, Kopasz JP, Ahmed S. Fuel processing for fuel cell systems in transportation and portable power applications. *Catal Today* 2002;77(1–2):3–16.
20. Ehsan S, Wahid MA. Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources : Promising green energy carrier for clean development. *Renew Sustain Energy Rev* 2016;57:850–66.
21. Demirbaş A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Convers Manage* 2001;42(11):1357–78.
22. Liu S, Zhu J, Chen M, Xin W, Yang Z, Kong L. Hydrogen production via catalytic pyrolysis of biomass in a two-stage fixed bed reactor system. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39(25):13128–35.
23. Wang Z, et al. Gasification of biomass with oxygen-enriched air in a pilot scale two-stage gasifier. *Fuel* 2015;150:386–93.
24. Demirbaş A. Yields of hydrogen-rich gaseous products via pyrolysis from selected biomass samples. *Fuel* 2001;80(13):1885–91.
25. Duman G, Uddin MA, Yanik J. Hydrogen production from algal biomass via steam gasification. *Bioresour Technol* 2014;166:24–30.
26. Jalan RK, Srivastava VK. Studies on pyrolysis of a single biomass cylindrical pellet—kinetic and heat transfer effects. *Energy Convers Manage* 1999;40(5):467–94.
27. Evans R et al. Hydrogen from biomass – catalytic reforming of pyrolysis vapors. *Hydrog Fuel Cells Infrastruct Technol*; 2003. p. 1–4.
28. Demirbaş A. Gaseous products from biomass by pyrolysis and gasification: effects of catalyst on hydrogen yield. *Energy Convers Manage* 2002;43(7):897–909.
29. Bridgwater AV. Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids. *J Anal Appl Pyrol* 1999;51(1):3–22.

30. Garcia L, Salvador L, Bilbao R. Influence of catalyst weight/biomass flow rate ratio on gas production in the catalytic pyrolysis of pine sawdust at low temperatures 1998;5885(98);3812–9.
31. Andrew R, Viswanathan S, Somkuwar N, Gokak DT, Sharma P, Bhargava S. Pyrolysis of de-oiled seedcake of *Jatropha Curcas* and catalytic steam reforming of pyrolytic bio-oil to hydrogen. *Bioresour Technol* 2016.
32. Arregi A et al. Role of operating conditions in the catalyst deactivation in the inline steam reforming of volatiles from biomass fast pyrolysis. *Fuel* 2018;216(November 2017):233–44.
33. Santamaria AL, Lopez G, Arregi A. Influence of the support on Ni catalysts performance in the in-line steam reforming of biomass fast pyrolysis derived volatiles. *Appl Catal B Environ* 2018;229. 105–103.
34. Barbarias I, Lopez G, Artetxe M, Arregi A, Bilbao J, Olazar M. Valorisation of different waste plastics by pyrolysis and in-line catalytic steam reforming for hydrogen production. *Energy Convers Manage* 2018;156(2017):575–84.
35. Rabah MA, Dokki C. Low cost hydrogen production from waste. *Int J Hydrogen Energy* 1989;14(4):221–7.
36. Narváez I, Corella J, Orío A. Fresh Tar (from a Biomass Gasifier) elimination over a commercial steam-reforming catalyst. Kinetics and effect of different variables of operation. *Ind Eng Chem Res* 1997;36(2):317–27.
37. Williams PT, Brindle AJ. Catalytic pyrolysis of tyres: influence of catalyst temperature. *Fuel* 2002;81(18):2425–34.
38. Chen G, Andries J, Spliethoff H. Catalytic pyrolysis of biomass for hydrogen rich fuel gas production. *Energy Convers Manage* 2003;44(14):2289–96.
39. Sutton D, Kelleher B, Ross JRH. Catalytic conditioning of organic volatile products produced by peat pyrolysis. *Biomass Bioenergy* 2002;23(3):209–16.
40. Simell PA, Hakala NAK, Haario HE, Krause AOI. Catalytic decomposition of gasification gas tar with benzene as the model compound. *Ind Eng Chem Res* 1997;36(1):42–51.
41. Simell PA, Hirvensalo EK, Smolander VT, Krause AOI. Steam reforming of gasification gas tar over dolomite with benzene as a model compound. *Ind Eng Chem Res* 1999;36(1):42–51.

42. Garcia L, French R, Czernik S, Chornet E. Catalytic steam reforming of bio-oils for the production of hydrogen: effects of catalyst composition. *Appl Catal A Gen* 2000;201(2):225–39.
43. Abedi J, Yeboah Y, Realff M. An integrated approach to hydrogen production from agricultural residues for use in urban transportation. In: *Proc 2001 DOE hydrog progr rev NREL/CP*; 2001. p. 570–30535.
44. Czernik S, French R, Evans R, Chornet E. Hydrogen from post- consumer residues; 2003. p. 1–17.
45. Onay O, Koçkar OM. Fixed-bed pyrolysis of rapeseed (*Brassica napus* L.). *Biomass Bioenergy* 2004;26(3):289–99.
46. French R, Magrini-Bair K, Czernik S, Parent Y, Ritland M, Chornet E. Fluidizable catalysts for hydrogen production hydrogen from steam reforming biomass pyrolysis products. *ACS Div Fuel Chem Prepr* 2002;47:759–60.
47. Magrini-Bair KA, Czernik S, French R, Chornet E. Fluidizable catalysts for hydrogen production from biomass pyrolysis/steam reforming. *FY 2003 Prog Rep*; 2003. p. 1–4.
48. Demirbas A. Hydrogen production from biomass by the gasification process hydrogen production from biomass by the gasi cation process. 2010;February 2013;37–41.
49. Ni M, Leung DY, Leung MKH, Sumathy K. An overview of hydrogen production from biomass. *Fuel Process Technol* 2006;87:461–72.
50. Wornat MJ, Hurt RH, Yang NYC, Headley TJ. Structural and compositional transformations of biomass chars during combustion. *Combust Flame* 1995;100(1–2):131–43.
51. Arvelakis S, Koukios EG. Physicochemical upgrading of agroresidues as feedstocks for energy production via thermochemical conversion methods. *Biomass Bioenergy* 2002;22(5):331–48.
52. Levin DB, Pitt L, Love M. Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application. *Int J Hydrogen Energy* 2004;29(2):173–85.
53. Hallenbeck PC, Benemann JR. Biological hydrogen production; fundamentals and limiting processes. *Int J Hydrogen Energy* 2002;27(11–12):1185–93.
54. Nikolaidis P, Poullikkas A. A comparative overview of hydrogen production processes. *Renew Sustain Energy Rev* 2017;67:597–611.

55. McTavish H, Sayavedra-Soto LA, Arp DJ. Substitution of *Azotobacter vinelandii* hydrogenase small-subunit cysteines by serines can create insensitivity to inhibition by O₂ and preferentially damages H₂ oxidation over H₂ evolution. *J Bacteriol* 1995;177(14):3960–4.
56. Ooshima H, et al. Production of hydrogen by a hydrogenase-deficient mutant of *Rhodobacter capsulatus*. *J Ferment Bioeng* 1998;85(5):470–5.
57. Tsygankov AA, Serebryakova LT, Rao KK, Hall DO. Acetylene reduction and hydrogen photoproduction by wild-type and mutant strains of *Anabaena* at different CO₂ and O₂ concentrations. *FEMS Microbiol Lett* 1998;167(1):13–7.
58. Vasilyeva L, et al. Enhanced hydrogen production by a mutant of *Rhodobacter sphaeroides* having an altered light-harvesting system. *J Biosci Bioeng* 1999;87(5):619–24.
59. Kondo T, Arakawa M, Hirai T, Wakayama T, Hara M, Miyake J. Enhancement of hydrogen production by a photosynthetic bacterium mutant with reduced pigment. *J Biosci Bioeng* 2002;93(2):145–50.
60. Hallenbeck PC, Ghosh D. Advances in fermentative biohydrogen production: the way forward? *Trends Biotechnol* 2009;27(5):287–97.
61. Troshina O, Serebryakova L, Sheremetieva M, Lindblad P. Production of H₂ by the unicellular cyanobacterium *Gloeocapsa alpicola* CALU 743 during fermentation. *Int J Hydrogen Energy* 2002;27(11–12):1283–9.
62. Kerby RL, Ludden PW, Roberts GP. Carbon monoxide-dependent growth of *Rhodospirillum rubrum*. These include: carbon monoxide-dependent growth of *rhodospirillum rubrum*. *J Bacteriol* 1995;177(8):2241–4.
63. Soboh B, Linder D, Hedderich R. Purification and catalytic properties of a COoxidizing:H₂-evolving enzyme complex from *Carboxydotherrmus hydrogenoformans*. *Eur J Biochem* 2002;269(22):5712–21.
64. Jung G. Hydrogen production by a new chemoheterotrophic bacterium *Citrobacter* sp. Y19. *Int J Hydrogen Energy* 2002;27(6):601–10.
65. Wolfrum P-CM, Edward J, Vanzin Gary, Huang Jie, Watt Andrew S, Smolinski Sharon. Biological water gas shift development. DOE Hydrog Fuel Cell, Infrastruct Technol Progr Rev; 2003. p. 1–7.
66. Fedorov AS, Tsygankov AA, Rao KK, Hall DO. Hydrogen photoproduction by *Rhodobacter sphaeroides* immobilized on polyurethane foam. *Biotechnol Lett* 1998;20(11):1007–9.

67. Lin CY, Jo CH. Hydrogen production from sucrose using an anaerobic sequencing batch reactor process. *J Chem Technol Biotechnol* 2003;78(6):678–84.
68. Hawkes FR, Dinsdale R, Hawkes DL, Hussy I. Sustainable fermentative hydrogen production: challenges for process optimisation. *Int J Hydrogen Energy* 2002;27(11–12):1339–47.
69. Van Niel EWJ, Claassen PAM, Stams AJM. Substrate and product inhibition of hydrogen production by the extreme thermophile, *Caldicellulosiruptor saccharolyticus*. *Biotechnol Bioeng* 2003;81(3):255–62.
70. Fang HHP, Liu H. Effect of pH on hydrogen production from glucose by a mixed culture. *Bioresour Technol* 2002;82(1):87–93.
71. Kumar N, Das D. Enhancement of hydrogen production by *Enterobacter cloacae* IIT-BT 08. *Process Biochem* 2000;35(6):589–93.
72. Khanal SK, Chen WH, Li L, Sung S. Biological hydrogen production: effects of pH and intermediate products. *Int J Hydrogen Energy* 2004;29(11):1123–31.
73. Ueno Y, Otsuka S, Morimoto M. Hydrogen production from industrial wastewater by anaerobic microflora in chemostat culture. *J Ferment Bioeng* 1996;82(2):194–7.
74. Ozcan H, Dincer I. Energy and exergy analyses of a solar driven Mg-Cl hybrid thermochemical cycle for co-production of power and hydrogen. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39(28):15330–41.
75. Khan SUM. Efficient photochemical water splitting by a chemically modified nTiO₂. *Science* 2002;297(5590):2243–5.
76. Hollmuller P, Joubert JM, Lachal B, Yvon K. Evaluation of a 5 kWp photovoltaic hydrogen production and storage installation for a residential home in Switzerland. *Int J Hydrogen Energy* 2000;25(2):97–109.
77. Bilgen E. Solar hydrogen from photovoltaic-electrolyzer systems. *Energy Convers Manage* 2001;42(9):1047–57.
78. Lehman P. Operating experience with a photovoltaic-hydrogen energy system. *Int J Hydrogen Energy* 1997;22(5):465–70.
79. Rzayeva MP, Salamov OM, Kerimov MK. Modeling to get hydrogen and oxygen by solar water electrolysis. *Int J Hydrogen Energy* 2001;26(3):195–201.

80. Yilanci A, Dincer I, Ozturk HK. A review on solar-hydrogen/fuel cell hybrid energy systems for stationary applications. *Prog Energy Combust Sci* 2009;35(3):231–44.
81. Yilmaz F, Balta MT, Selbaş R. A review of solar based hydrogen production methods. *Renew Sustain Energy Rev* 2016;56:171–8.
82. AlZahrani AA, Dincer I, Naterer GF. Performance evaluation of ageothermal based integrated system for power, hydrogen and heat generation. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38(34):14505–11.
83. Zeng K, Zhang D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Prog Energy Combust Sci* 2010;36(3):307–26.
84. Dincer I. Green methods for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* 2011;37(2):1954–71.
85. Yilmaz F, Balta MT. *Renew Sustain Energy Rev* 2016;56:171–8.
86. Holladay JD, Hu J, King DL, Wang Y. An overview of hydrogen production technologies. 2009;139:244–60.
87. Quan X, Yang S, Ruan X, Zhao H. Preparation of titania nanotubes and their environmental application as electrode. *Environ Ciencia Tec* 2005;39(10):3770–5.
88. Veziroglu TN. Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials.
89. Sorensen B. Hydrogen and fuel cells. 1st ed. Elsevier; 2005.
90. US. D. Energy. Hydrogen fuel cells and infrastructure technologies. FY2003 merit review & peer evaluation report, no. 1; October, 2003.
91. Navarro RM, Peña MA, Fierro JLG. Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: Fossil fuels and biomass. *Chem Rev* 2007;107(10):3952–91.
92. Laurinavichene TV, Kosourov SN, Ghirardi ML, Seibert M, Tsygankov AA. Prolongation of H₂ photoproduction by immobilized, sulfur-limited *Chlamydomonas reinhardtii* cultures. *J Biotechnol* 2008;134(3–4):275–7.
93. Kovács KL, Maróti G, Rákhely G. A novel approach for biohydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* 2006;31(11):1460–8.
94. Hallenbeck PC, Abo-Hashesh M, Ghosh D. Strategies for improving biological hydrogen production. *Bioresour Technol* 2012;110:1–9.

95. Wilhelm DJ, Simbeck DR, Karp AD, Dickenson RL. Syngas production for gas-toliquids applications: technologies, issues and outlook. *Fuel Process Technol* 2001;71(1–3):139–48.
96. Holladay J et al. Miniature fuel processors for portable fuel cell power supplies, vol. 756. In: *Mater res soc symp proc*; 2003. p. FF9.2.
97. Zuettel A. Materials for hydrogen storage. *Mater Today* 2003;September:24–33.
98. Ren J, Musyoka NM, Langmi HW, Mathe M, Liao S. ScienceDirect current research trends and perspectives on materials-based hydrogen storage solutions: a critical review. *Int J Hydrogen Energy* 2016;42(1):289–311.
99. Ogden Joan, Jaffe Amy Myers, Scheitrum Daniel, McDonald Zane, Miller Marshall. Natural gas as a bridge to hydrogen transportation fuel: Insights from the literature. *Energy Policy* 2018;115:317–29.
100. Krishna R, et al. Hydrogen storage for energy application. *Hydrog Storage* 2012.
101. Barthelemy H, Weber M, Barbier F. Hydrogen storage: recent improvements and industrial perspectives. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42(11):7254–62.
102. von Helmolt R, Eberle U. Fuel cell vehicles: status 2007. *J Power Sources* 2007;165(2):833–43.
103. Brunner T, Kircher O. Cryo-compressed hydrogen storage. *Hydrog Sci Eng Mater Process Syst Technol* 2016;2:711–32.
104. Zhou L. Progress and problems in hydrogen storage methods. *Renew Sustain Energy Rev* 2005;9:395–408.
105. Sakintuna B, Lamari-darkrim F, Hirscher M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:1121–40.
106. Schulz R, Huot J, Liang G, Boily S, Van Neste A. Structure and hydrogen sorption properties of ball milled Mg dihydride. *Mater Sci Forum* 1999;312:615–22.
107. Incom USA Inc. Hydrogen storage 2014:467–518.
108. Niaz S, Manzoor T, Hussain A. Hydrogen storage: materials, methods and perspectives. *Renew Sustain Energy Rev* 2015;50:457–69.
109. Fukuzumi Shunichi, Lee Yong-Min, Nam Wonwoo. Thermal and photocatalytic production of hydrogen with earth-abundant metal complexes. *Coord Chem Rev* 2018;355(15):54–73.

110. David E. An overview of advanced materials for hydrogen storage. *J Mater Process Technol* 2005;162–163(SPEC. ISS.):169–77.
111. Grochala W, Edwards PP. Thermal decomposition of the non-interstitial hydrides for the storage and production of hydrogen. *Chem Rev* 2004;104(3):1283–315.
112. Reule H, Hirscher M, Weißhardt A, Kronmüller H. Hydrogen desorption properties of mechanically alloyed MgH_2 composite materials. *J Alloys Compd* 2000;305(1–2):246–52.
113. GuoxianL, ErdeW, ShoushiF. Hydrogen absorption and desorption characteristics of mechanically milled Mg-35wt.% FeTi1.2 powders. *J Alloys Compd* 1995;223:111–4.
114. Huot J, Liang G, Boily S, Van Neste A, Schulz R. Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride. *J Alloys Compd* 1999;293:495–500.
115. Tessier P, Enoki H, Bououdina M, Akiba E. Ball-milling of Mg_2Ni under hydrogen. *J Alloys Compd* 1998;268(1–2):285–9.
116. Huot J, Akiba E, Takada T. Mechanical alloying of MgNi compounds under hydrogen and inert atmosphere. *J Alloys Compd* 1995;231(1–2):815–9.
117. Zaluski L, Zaluska A, Ström-Olsen J. Nanocrystalline metal hydrides. *J Alloys Compd* 1997;253–254:70–9.
118. Zaluska A, Zaluski L, Ström-Olsen JO. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage. *J Alloys Compd* 1999;288(1–2):217–25.
119. Gennari FC, Castro FJ, Urretavizcaya G, Meyer G. Catalytic effect of Ge on hydrogen desorption from MgH_2 . *J Alloys Compd* 2002;334(1–2):277–84.
120. Jung KS, Lee EYY, Lee KSS. Catalytic effects of metal oxide on hydrogen absorption of magnesium metal hydride. *J Alloys Compd* 2006;421(1–2):179–84.
121. Dehouche Z, Klassen T, Oelerich W, Goyette J, Bose TK, Schulz R. Cycling and thermal stability of nanostructured $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ composite for hydrogen storage. *J Alloys Compd* 2002;347(1–2):319–23.
122. Song MY, Bobet JL, Darriet B. Improvement in hydrogen sorption properties of Mg by reactive mechanical grinding with Cr_2O_3 , Al_2O_3 and CeO_2 . *J Alloys Compd* 2002;340(1–2):256–62.
123. Oelerich W, Klassen T, Bormann R. Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials. *J Alloys Compd* 2001;315(1–2):237–42.
124. Wang P, Wang AM, Zhang HF, Ding BZ, Hu ZQ. Hydrogenation characteristics of Mg– TiO_2 (rutile) composite. *J Alloys Compd* 2000;313:218–23.

125. Liang G, Huot J, Boily S, Van Neste A, Schulz R. Hydrogen storage properties of the mechanically milled MgH_2 -V nanocomposite. *J Alloys Compd* 1999;291(1–2):295–9.
126. Zhu M, Wang H, Ouyang LZ, Zeng MQ. Composite structure and hydrogen storage properties in Mg-base alloys. *Int J Hydrogen Energy* 2006;31(2):251–7.
127. Zhu M, Zhu WH, Chung CY, Che ZX, Li ZX. Microstructure and hydrogen absorption properties of nano-phase composite prepared by mechanical alloying of MmNi_{52} . *J Alloys Compd* 1999;295:531–35.
128. Bouaricha S, Dodelet JP, Guay D, Huot J, Boily S, Schulz R. Hydriding behavior of Mg-Al and leached Mg-Al compounds prepared by high-energy ball-milling. *J Alloys Compd* 2000;297(1–2):282–93.
129. Bououdina M, Guo ZX. Comparative study of mechanical alloying of (Mg+Al) and (Mg+Al+Ni) mixtures for hydrogen storage. *J Alloys Compd* 2002;336(1–2):222–31.
130. Wang P, Wang A, Zhang H, Ding B, Hu Z. Hydriding properties of a mechanically milled Mg-50 wt.% $\text{ZrFe}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}$ composite. *J Alloys Compd* 2000;297(1–2):240–5.
131. Tran NE, Lambrakos SG, Imam MA. Analyses of hydrogen sorption kinetics and thermodynamics of magnesium-misch metal alloys. *J Alloys Compd* 2006;407(1–2):240–8.
132. Wang P, Zhang HF, Ding BZ, Hu ZQ. Direct hydrogenation of Mg and decomposition behavior of the hydride formed. *J Alloys Compd* 2000;313(1–2):209–13.
133. Gross KJ, Spatz P, Züttel A, Schlapbach L. Mechanically milled Mg composites for hydrogen storage the transition to a steady state composition. *J Alloys Compd* 1996;240(1–2):206–13.
134. Gross KJ, Chartouni D, Leroy E, Züttel A, Schlapbach L. Mechanically milled Mg composites for hydrogen storage: the relationship between morphology and kinetics. *J Alloys Compd* 1998;269(1–2):259–70.
135. Li Q, et al. Hydrogen absorption and desorption characteristics in the $\text{La}_{0.5}\text{Ni}_{1.5}\text{Mg}_{17}$ prepared by hydriding combustion synthesis. *Int J Hydrogen Energy* 2006;31(4):497–503.
136. Liang G, Boily S, Huot J, Neste AV, Schulz R. Hydrogen absorption properties of a mechanically milled Mg-50 wt.% LaNi_5 composite. *J Alloys Compd* 1998;268(1–2):302–7.
137. Chen Y, Wu C, Wang P, Cheng H. Structure and hydrogen storage property of ballmilled $\text{LiNH}_2/\text{MgH}_2$ mixture. *Int J Hydrogen Energy* 2006;31(9):1236–40.

138. Xiong Z, Wu G, Hu J, Chen P. Ternary imides for hydrogen storage. *Adv Mater* 2004;16(17):1522–5.
139. Reiser A, Bogdanović B, Schlichte K. Application of Mg-based metal-hydrides as heat energy storage systems. *Int J Hydrogen Energy* 2000;25(5):425–30.
140. Luo W. (LiNH₂-MgH₂): a viable hydrogen storage system. *J Alloys Compd* 2004;381(1–2):284–7.
141. Chen P, Xiong Z, Luo J, Lin J, Tan KL. Interaction of hydrogen with metal nitrides and imides. *Nature* 2002;420(6913):302–4.
142. Davidson DJ, Sai Raman SS, Srivastava ON. Investigation on the synthesis, characterization and hydrogenation behaviour of new Mg-based composite materials Mg-x wt.% MmNi_{4.6}Fe_{0.4} prepared through mechanical alloying. *J Alloys Compd* 1999;292(1–2):194–201.
143. Dehouche Z, et al. Influence of cycling on the thermodynamic and structure properties of nanocrystalline magnesium based hydride. *J Alloys Compd* 2000;305(1–2):264–71.
144. Bogdanovi B, Reiser A, Schlichte K, Spliethoff B, Tesche B. Thermodynamics and dynamics of the Mg-Fe-H system and its potential for thermochemical thermal energy storage. *J Alloys Compd* 2002;345(1–2):77–89.
145. Liang G, Huot J, Boily S, Van Neste A, Schulz R. Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH₂-Tm (Tm=Ti, V, Mn, Fe and Ni) systems. *J Alloys Compd* 1999;292(1–2):247–52.
146. Li F, Jiang L, Du J, Wang S, Liu X, Zhan F. Synthesis and hydrogenation properties of Mg-La-Ni-H system by reactive mechanical alloying. *Int J Hydrogen Energy* 2006;31(5):581–5.
147. Song M, Kwon I, Kwon S, Park C, Park H, Bae JS. Preparation of hydrogen-storage alloy Mg-10 wt% Fe₂O₃ under various milling conditions. *Int J Hydrogen Energy* 2006;31(1):43–7.
148. Sai Raman SS, Srivastava ON. Hydrogenation behaviour of the new composite storage materials Mg-x wt.% CFMmNi₅. *J Alloys Compd* 1996;241(1–2):167–74.
149. Hanada N, Ichikawa T, Fujii H. Catalytic effect of nanoparticle 3d-transition metals on hydrogen storage properties in magnesium hydride MgH₂ prepared by mechanical milling. *J Phys Chem B* 2005;109(15):7188–94.

150. Leng HY, Ichikawa T, Isobe S, Hino S, Hanada N, Fujii H. Desorption behaviours from metal-N-H systems synthesized by ball milling. *J Alloys Compd* 2005;404–406(SPEC. ISS.):443–47.
151. Barkhordarian G, Klassen T, Bormann RU. Effect of Nb₂O₅ content on hydrogen reaction kinetics of Mg. *J Alloys Compd* 2004;364(1–2):242–6.
152. Imamura H, Masanari K, Kusuhara M, Katsumoto H, Sumi T, Sakata Y. High hydrogen storage capacity of nanosized magnesium synthesized by high energy ballmilling. *J Alloys Compd* 2005;386(1–2):211–6.
153. W. Mueller, J. Blackledge, and G. Libowitz, “Metal Hydrides”, *Handb. Hydrog. Storage*, pp. 1–36, 1968. 154] Schüth F, Bogdanović B, Felderhoff M. Light metal hydrides and complex hydrides for hydrogen storage. *Chem Commun* 2004;20:2249–58.
155. Srinivasan SS, Brinks HW, Hauback BC, Sun D, Jensen CM. Long term cycling behavior of titanium doped NaAlH₄ prepared through solvent mediated milling of NaH and Al with titanium dopant precursors. *J Alloys Compd* 2004;377(1–2):283–9.
156. Iosub V, Matsunaga T, Tange K, Ishikiriya M. Direct synthesis of Mg(AlH₄)₂ and CaAlH₅ crystalline compounds by ball milling and their potential as hydrogen storage materials. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34(2):906–12.
157. Gross KJ, Sandrock G, Thomas GJ. Dynamic in situ X-ray diffraction of catalyzed alanates. *J Alloys Compd* 2002;330–332:691–5.
158. Thomas GJ, Gross KJ, Yang NYC, Jensen C. Microstructural characterization of catalyzed NaAlH₄. *J Alloys Compd* 2002;330–332:702–7.
159. Bogdanovic B, Felderhoff M, Streukens G. Hydrogen storage in complex metal hydrides. *J. Serbian Chem. Soc.* 2009;74(2):183–96.
160. Jensen CM, Gross KJ. Development of catalytically enhanced sodium aluminum hydride as a hydrogen-storage material. *Appl Phys A Mater Sci Process* 2001;72(2):213–9.
161. Sun DL, Srinivasan SS, Kiyobayashi T, Kuriyama N, Jensen CM. Rehydrogenation of dehydrogenated NaAlH₄ at low temperature and pressure. *J Phys Chem B* 2003;107(37):10176–9.
162. Callini E, Borgschulte A, Hugelshofer CL, Ramirez-Cuesta AJ, Züttel A. The role of Ti in alanates and borohydrides: catalysis and metathesis. *J Phys Chem C* 2014;118(1):77–84.
163. Urbanczyk R, et al. Aluminium alloy based hydrogen storage tank operated with sodium aluminium hexahydride Na₃AlH₆. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39(30):17118–28.

164. Gao J, et al. Confinement of NaAlH_4 in nanoporous carbon: impact on H_2 release, reversibility, and thermodynamics. *J Phys Chem C* 2010;114(10):4675–82.
165. Zaluski L, Zaluska A, Ström-Olsen J. Hydrogenation properties of complex alkali metal hydrides fabricated by mechano-chemical synthesis. *J Alloys Compd* 1999;290(1–2):71–8.
166. Genma R, Okada N, Sobue T, Uchida HH. Mechanically milled alanates as hydrogen storage materials. *Int J Hydrogen Energy* 2006;31(2):309–11.
167. Sandrock G, Gross K, Thomas G, Jensen C, Meeker D, Takara S. Engineering considerations in the use of catalyzed sodium alanates for hydrogen storage. *J Alloys Compd* 2002;330–332:696–701.
168. Bogdanović B, Schwickardi M. Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials. *J Alloys Compd* 1997;253–254:1–9.
169. Bogdanović B, Brand RA, Marjanović A, Schwickardi M, Tölle J. Metal-doped sodium aluminium hydrides as potential new hydrogen storage materials. *J Alloys Compd* 2000;302(1–2):36–58.
170. Bogdanović B, Schwickardi M. Ti-doped NaAlH_4 as a hydrogen-storage material preparation by Ti-catalyzed hydrogenation of aluminium powder in conjunction with sodium hydride. *Appl Phys A Mater Sci Process* 2001;72:221–3.
171. Zidan RA, Takara S, Hee AG, Jensen CM. Hydrogen cycling behavior of zirconium and titanium-zirconium-doped sodium aluminum hydride. *J Alloys Compd* 1999;285(1–2 Complete):119–22.
172. Zaluska A, Zaluski L, Ström-Olsen JO. Sodium alanates for reversible hydrogen storage. *J Alloys Compd* 2000;298(1–2):125–34.
173. Jensen CM, Zidan R, Mariels N, Hee A, Hagen C. Advanced titanium doping of sodium aluminum hydride: segue to a practical hydrogen storage material? *Int J Hydrogen Energy* 1999;24(5):461–5.
174. Bogdanović B, Felderhoff M, Kaskel S, Pommerin A, Schlichte K, Schüth F. Improved hydrogen storage properties of Ti-doped sodium alanate using titanium nanoparticles as doping agents. *Adv Mater* 2003;15(12):1012–5.
175. Vittetoe AW, et al. Destabilization of LiAlH_4 by nanocrystalline MgH_2 . *Int J Hydrogen Energy* 2009;34(5):2333–9.
176. Arnbjerg LM, et al. Structure and dynamics for LiBH_4 – LiCl solid solutions. *Chem Mater* 2009;21(24):5772–82.

177. Schlesinger HI, Brown HC. Metallo borohydrides. III. Lithium borohydride. *J Am Chem Soc* 1940;62(12):3429–35.
178. Ichikawa T, Hanada N, Isobe S, Leng H, Fujii H. Composite materials based on light elements for hydrogen storage. *Mater Trans* 2005;46(1):1–14.
179. Choudhury P, Srinivasan SS, Bhethanabotla VR, Goswami Y, McGrath K, Stefanakos EK. Nano-Ni doped Li-Mn-B-H system as a new hydrogen storage candidate. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34(15):6325–34.
180. Ravnsbæk D, et al. A series of mixed-metal borohydrides. *Angew Chemie – Int Ed* 2009;48(36):6659–63.
181. Nakamori Y, Ichi Orimo S. Destabilization of Li-based complex hydrides. *J Alloys Compd* 2004; 370(1–2):271–75.
182. Ouyang LZ, Huang JM, Fang CJ, Zhang QA, Sun DL, Zhu M. The controllable hydrolysis rate for LaMg₁₂ hydride. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37(17):12358–64.
183. Vajo JJ, Skeith SL, Mertens F. Reversible storage of hydrogen in destabilized LiBH₄. *J Phys Chem B* 2005;109(9):3719–22.
184. Vanysek P, Us IL, Ricco HS. Electrochemical series. United States Patent 2005;2(12).
185. Hu YH, Ruckenstein E. Ultrafast reaction between LiH and NH₃ during H₂ storage in Li₃. *J Phys Chem A* 2003;107(46):9737–9.
186. Hu YH, Ruckenstein E. Highly effective Li₂O/Li₃N with ultrafast kinetics for H₂ storage. *Ind Eng Chem Res* 2004;43:2464–7.
187. Ichikawa T, Isobe S, Hanada N, Fujii H. Lithium nitride for reversible hydrogen storage. *J Alloys Compd* 2004;365(1–2):271–6.
188. Orimo S, et al. Destabilization and enhanced dehydriding reaction of LiNH₂: an electronic structure viewpoint. *Appl Phys A Mater Sci Process* 2004;79(7):1765–7.
189. Nakamori Y, Orimo S. Li–N based hydrogen storage materials. *Mater Sci Eng, B* 2004;108(1–2):48–50.
190. Hu YH, Ruckenstein E. Hydrogen storage of Li₂NH prepared by reacting Li with NH₃. *Ind Eng Chem Res* 2006;45(1):182–6.
191. Hu YH, Ruckenstein E. H₂ storage in Li₃N. Temperature-programmed hydrogenation and dehydrogenation. *Ind Eng Chem Res* 2003;42(21):5135–9.

192. Pinkerton FE, Meisner GP, Meyer MS, Balogh MP, Kundrat MD. Hydrogen desorption exceeding ten weight percent from the new quaternary hydride $\text{Li}_3\text{BN}_2\text{H}_8$. *J Phys Chem B* 2005;109(1):6–8.
193. Darkrim FL, Malbrunot P, Tartaglia GP. Review of hydrogen storage by adsorption in carbon nanotubes. *Int J Hydrogen Energy* 2002;27:193–202.
194. Iijima S. © 1991 Nature Publishing Group. *Lett Nat* 1991;353:737–40.
195. Dillon AC, Jones KM, Bekkedahl TA, Kiang CH, Bethune DS, Heben MJ. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature* 1997;386(6623):377–9.
196. Darkrim F, Levesque D. Monte Carlo simulations of hydrogen adsorption in singlewalled carbon nanotubes. *J Chem Phys* 1998;109(12):4981–4.
197. Darkrim F, Levesque D. High adsorptive property of opened carbon nanotubes at 77 K. *J Phys Chem B* 2000;104(29):6773–6.
198. Dillon AC, Heben MJ. Hydrogen storage using carbon adsorbents: past, present and future. *Appl Phys A Mater Sci Process* 2001;72(2):133–42.
199. Zhu H, et al. Hydrogen adsorption in bundles of well-aligned carbon nanotubes at room temperature. *Appl Surf Sci* 2001;178(1–4):50–5.
200. Chen P. High H_2 uptake by Alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures. *Science* 1999;285(5424):91–3.
201. Chen C, Huang C. Hydrogen storage by KOH-modified multi-walled carbon nanotubes. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32(2):237–46.
202. Okada Y, Sasaki E, Watanabe E, Hyodo S, Nishijima H. Development of dehydrogenation catalyst for hydrogen generation in organic chemical hydride method. *Int J Hydrogen Energy* 2006;31(10):1348–56.
203. Yu J, Ge Q, Fang W, Xu H. Influences of calcination temperature on the efficiency of CaO promotion over CaO modified Pt/ γ - Al_2O_3 catalyst. *Appl Catal A Gen* 2011;395(1–2):114–9.
204. Kariya N, Fukuoka A, Ichikawa M. Efficient evolution of hydrogen from liquid cycloalkanes over Pt-containing catalysts supported on active carbons under ‘wet dry multiphase conditions’. *Appl Catal A Gen* 2002;233(1–2):91–102.
205. Kariya N, Fukuoka A, Utagawa T, Sakuramoto M, Goto Y, Ichikawa M. Efficient hydrogen production using cyclohexane and decalin by pulse-spray mode reactor with Pt catalysts. *Appl Catal A Gen* 2003;247(2):247–59.

206. Shukla AA, Gosavi PV, Pande JV, Kumar VP, Chary KVR, Biniwale RB. Efficient hydrogen supply through catalytic dehydrogenation of methylcyclohexane over Pt/metal oxide catalysts. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35(9):4020–6.
207. Wang B, Goodman DW, Froment GF. Kinetic modeling of pure hydrogen production from decalin. *J Catal* 2008;253(2):229–38.
208. Scott AR, Cooper AC, Wilhelm FC, PaUS, Houssein A. Hydrogen technology. United States Patent 2008;1(12).
209. Shukla A, Karmakar S, Biniwale RB. Hydrogen delivery through liquid organic hydrides: considerations for a potential technology. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37(4):3719–26.
210. Leung KT, MacPherson CD. Observation of room-temperature dehydrogenation of cyclohexane to benzene and cyclohexene on a common semiconductor surface, Si (111)-(7 × 7) 1996;356:7–10.
211. Schulz R, et al. Recent developments in the applications of nanocrystalline materials to hydrogen technologies. *Mater Sci Eng, A* 1999;267(2):240–5.
212. Ren J, Gao S, Tan S, Dong L. Hydrogen economy in China: strengths – weaknesses – opportunities – threats analysis and strategies prioritization. *Renew Sustain Energy Rev* 2015;41:1230–43.
213. He T, Pei Q, Chen P. Liquid organic hydrogen carriers. *J Energy Chem* 2015;24(5):587–94.
214. Clot E, Eisenstein O, Crabtree RH. Computational structure–activity relationships in H₂ storage: how placement of N atoms affects release temperatures in organic liquid storage materials. *Chem Commun* 2007;22:2231–3.
215. Rez GP, Scott AR, Copper AC, Cheng H. US Pat 7429372; 2008.
216. Forberg D, Schwob T, Zaheer M, Friedrich M, Miyajima N, Kempe R. Single-catalyst high-weight% hydrogen storage in an N-heterocycle synthesized from lignin hydrogenolysis products and ammonia. *Nature Comm* 2016;7:13201.
217. Fujita KI, Tanaka Y, Kobayashi M, Yamaguchi R. Homogeneous perdehydrogenation and perhydrogenation of fused bicyclic N-heterocycles catalyzed by iridium complexes bearing a functional bipyridonate ligand. *J Am Chem Soc* 2014;136(13):4829–32.
218. Dean D, Davis B, Jessop PG. The effect of temperature, catalyst and sterics on the rate of N-heterocycle dehydrogenation for hydrogen storage. *New J Chem* 2011;35(2):417–22.

219. Sotoodeh F, Huber BJM, Smith KJ. The effect of the N atom on the dehydrogenation of heterocycles used for hydrogen storage. *Appl Catal A Gen* 2012;419–420:67–72.
220. Eblagon KM, Tam K, Tsang SCE. Comparison of catalytic performance of supported ruthenium and rhodium for hydrogenation of 9-ethylcarbazole for hydrogen storage applications. *Energy Environ Sci* 2012;5(9):8621.
221. Eblagon KM, Tam K, Yu KMK, Tsang SCE. Comparative study of catalytic hydrogenation of 9-ethylcarbazole for hydrogen storage over noble metal surfaces. *J Phys Chem C* 2012;116(13):7421–9.
222. Sotoodeh F, Zhao L, Smith KJ. Kinetics of H₂ recovery from dodecahydronethylcarbazole over a supported Pd catalyst. *Appl Catal A Gen* 2009;362(1–2):155–62.
223. Moores A, Poyatos M, Luo Y, Crabtree RH. Catalysed low temperature H₂ release from nitrogen heterocycles. *New J Chem* 2006;30(11):1675.
224. Cui Y, Kwok S, Bucholtz A, Davis B, Whitney RA, Jessop PG. The effect of substitution on the utility of piperidines and octahydroindoles for reversible hydrogen storage. *New J Chem* 2008;32(6):1027.
225. Wang Z, Belli J, Jensen CM. Homogeneous dehydrogenation of liquid organic hydrogen carriers catalyzed by an iridium PCP complex. *Faraday Discuss* 2011;151:297.
226. Yamaguchi R, Ikeda C, Takahashi Y, Fujita KI. Homogeneous catalytic system for reversible dehydrogenation-hydrogenation reactions of nitrogen heterocycles with reversible interconversion of catalytic species. *J Am Chem Soc* 2009;131(24):8410–2.
227. Biniwale RB, Rayalu S, Devotta S, Ichikawa M. Chemical hydrides: a solution to high capacity hydrogen storage and supply. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33(1):360–5.
228. Luo W, Zakharov LN, Liu SY. 1,2-BN cyclohexane: synthesis, structure, dynamics, and reactivity. *J Am Chem Soc* 2011;133(33):13006–9.
229. Luo W, Campbell PG, Zakharov LN, Liu SY. A single-component liquid-phase hydrogen storage material. *J Am Chem Soc* 2011;133(48):19326–9.
230. Campbell PG, Zakharov LN, Grant DJ, Dixon DA, Liu S. Hydrogen storage by boron – nitrogen heterocycles : a simple route for spent fuel regeneration. *J Am Chem Soc* 2010;3289–91.
231. Brückner N, et al. Evaluation of industrially applied heat-transfer fluids as liquid organic hydrogen carrier systems. *ChemSusChem* 2014;7(1):229–35.

232. Enthaler S, von Langermann J, Schmidt T. Carbon dioxide and formic acid—the couple for environmental-friendly hydrogen storage? *Energy Environ Sci* 2010;3(9):1207.
233. Grasemann M, Laurenczy G. Formic acid as a hydrogen source – recent developments and future trends. *Energy Environ Sci* 2012;5(8):8171.
234. Boddien A, et al. CO₂-‘Neutral’ hydrogen storage based on bicarbonates and formates. *Angew Chemie – Int Ed* 2011;50(28):6411–4.
235. Coffey RS. The decomposition of formic acid catalysed by soluble metal complexes. *Chem Commun* 1967;18:923b–924.
236. Yoshida T, Ueda Y, Otsuka S. Activation of water molecule. 1. Intermediates bearing on the water gas shift reaction catalyzed by platinum (0) complexes. *J Am Chem Soc* 1978;100(12):3941–2.
237. Paonessa RS, Troglor WC. Solvent-dependent reactions of carbon dioxide with a platinum(II) dihydride. Reversible formation of a platinum(II) formate hydride and a cationic platinum(II) dimer, [Pt₂H₃(PEt₃)₄][HCO₂]. *J Am Chem Soc* 1982;104(12):3529–30.
238. Boddien A, Loges B, Junge H, Beller M. Hydrogen generation at ambient conditions: application in fuel cells. *ChemSusChem* 2008;1(8–9):751–8.
239. Loges B, Boddien A, Junge H, Beller M. Controlled generation of hydrogen from formic acid amine adducts at room temperature and application in H₂/O₂ fuel cells. *Angew Chemie – Int Ed* 2008;47(21):3962–5.
240. Boddien A, Loges B, Junge H, Gärtner F, Noyes JR, Beller M. Continuous hydrogen generation from formic acid: Highly active and stable ruthenium catalysts. *Adv Synth Catal* 2009;351(14–15):2517–20.
241. Boddien A et al. Efficient dehydrogenation of formic acid using an iron catalyst. *Science* (80-.) 2011;333(6050):1733–36.
242. Ojeda M, Iglesia E. Formic acid dehydrogenation on Au-based catalysts at near ambient temperatures. *Angew Chemie – Int Ed* 2009;48(26):4800–3.
243. Huang Y, Zhou X, Yin M, Liu C, Xing W. Novel PdAu and Au/C core-shell catalyst: superior activity and selectivity in formic acid decomposition for hydrogen generation. *Chem Mater* 2010;22(18):5122–8.
244. Wang Z, Yan J, Wang H, Ping Y, Jiang Q. Pd/C synthesized with citric acid: an efficient catalyst for hydrogen generation from formic acid/sodium formate. 2012;1–6.

245. Zhou X, Huang Y, Xing W, Liu C, Liao J, Lu T. High-quality hydrogen from the catalyzed decomposition of formic acid by Pd–Au/C and Pd–Ag/C. *Chem Commun* 2008;30:3540.
246. Gu X, Lu ZH, Jiang HL, Akita T, Xu Q. Synergistic catalysis of metal-organic framework-immobilized Au-Pd nanoparticles in dehydrogenation of formic acid for chemical hydrogen storage. *J Am Chem Soc* 2011;133(31):11822–5.
247. Wang ZL, Yan JM, Ping Y, Wang HL, Zheng WT, Jiang Q. An efficient CoAuPd/C catalyst for hydrogen generation from formic acid at room temperature. *Angew Chemie – Int Ed* 2013;52(16):4406–9.
248. Qin Y, Wang J, Meng F, Wang L, Zhang X. Efficient PdNi and PdNi@Pd-catalyzed hydrogen generation via formic acid decomposition at room temperature. *Chem Commun* 2013;49(85):10028.
249. Wang Z-L, et al. DNA-directed growth of ultrafine CoAuPd nanoparticles on graphene as efficient catalysts for formic acid dehydrogenation. *Chem Commun (Camb)* 2014;50(21):2732–4.
250. Song FZ, Zhu QL, Tsumori N, Xu Q. Diamine-alkalized reduced graphene oxide: immobilization of sub-2 nm palladium nanoparticles and optimization of catalytic activity for dehydrogenation of formic acid. *ACS Catal* 2015;5(9):5141–4.
251. US Department of Energy. Target explanation document: onboard hydrogen storage for light-duty fuel cell vehicles; May 2015. p. 1–29.
252. Grellier M, Sabo-Etienne S. New perspectives in hydrogen storage based on RCH₂NH₂/RCN couples. *Dalton Trans* 2014;43(17):6283–6.
253. Nielsen M, et al. Low-temperature aqueous-phase methanol dehydrogenation to hydrogen and carbon dioxide. *Nature* 2013;495(7439):85–9.
254. Li J, Cheng S, Zhao Q, Long P, Dong J. Synthesis and hydrogen-storage behavior of metal-organic framework MOF-5. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34(3):1377–82.
255. Xia L, Liu Q, Wang F, Lu J. Improving the hydrogen storage properties of metal-organic framework by functionalization. *J Mol Model* 2016.
256. Bobbitt NS, Chen J, Snurr RQ. High-throughput screening of metal-organic frameworks for hydrogen storage at cryogenic temperature. *J Phys Chem C* 2016.
257. Manuscript A. *Energy Environ Sci* 2016.

258. Ozturk Z, Ali D, Sibel Z, Ozkan G. Novel 2D micro-porous metal-organic framework for hydrogen storage. *Int J Hydrogen Energy* 2016;1–8.
259. Railey P, Song Y, Liu T, Li Y. Metal organic frameworks with immobilized nanoparticles: Synthesis and applications in photocatalytic hydrogen generation and energy storage. *Mater Res Bull* 2017;96:385–94.
260. Rahali S, Belhocine Y, Seydou M. Multiscale study of the structure and hydrogen storage capacity of an aluminummetal-organic framework. *Int J HydrogenEnergy* 2017;2.
261. Sahin O, Oztas NA, Ozer D. Study of structural, surface and hydrogen storage properties of boric acid mediated metal (sodium)-organic frameworks. *J Mol Struct* 2018;1157:159–64.
262. Langmi HW, Ren J, North B, Mathe M, Bessarabov D. Hydrogen storage in metalorganic frameworks: a review. *Electrochim Acta* 2017;2013:1–25.
263. Chen Z, Chen J, Li Y. Metal–organic framework based catalysts for hydrogenation reactions. *Chin J Catal* 2017;38(7):1108–26.
264. Rand DAJ, Dell RM. Hydrogen energy: challenges and prospects; 2008.
265. Ramachandran R. An overview of industrial uses of hydrogen. *Int J Hydrogen Energy* 1998;23(7):593–8.
266. Hossain S, Abdalla AM, Jamain SNB, Zaini JH, Azad AK. A review on proton conducting electrolytes for clean energy and intermediate temperature-solid oxide fuel cells. *Renew Sustain Energy Rev* 2017;79:750–64.
267. Abdalla AM, Hossain S, Petra PMI, Begum F, Eriksson SG, Azad AK. Nanomaterials for solid oxide fuel cells: a review. *Renew Sust Energy Rev* 2018;42(Part 1):353–68.
268. Hossain S, Abdalla AM, Zaini JH, Savaniu CD, Irvine JTS, Azad AK. Highly dense and novel proton conducting materials for SOFC electrolyte. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42(44):27308–22.
269. Hossain S, Abdalla AM, Radenahmad N, Zakaria AKM, Zaini JH, Rahman SMH, et al. Highly dense and chemically stable proton conducting electrolyte sintered at 1200°C. *Int J Hydrogen Energy* 2018;43(2):894–907.
270. Jrf SJ, SrfSS, Tiwari AK, Principal S. Hydrogen: value chain and its challenges as a future fuel. *Mater Process Energy* 2013:441–51.
271. Hydrogen Applications. <https://www.h2tools.org/bestpractices/h2introduction/basics/applications>.

272. Carrier E. Hydrogen energy – the perfect energy source for the future hydrogen as an energy carrier; 2008. p. 1–4.
273. Schlapbach, L. and A. Züttel, Hydrogen-storage materials for mobile applications, in *Materials for sustainable energy: a collection of peer-reviewed research and review articles from nature publishing group*. 2011, World Scientific. p. 265-270.
274. Züttel, A., Materials for hydrogen storage. *Materials today*, 2003. 6(9): p. 24-33.
275. von Colbe, J.B., et al., Application of hydrides in hydrogen storage and compression: Achievements, outlook and perspectives. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019. 44(15): p. 7780-7808.
276. Trudeau, M.L., Advanced materials for energy storage. *MRS bulletin*, 1999. 24(11): p. 23-26.
277. Liu, T., C. Wang, and Y. Wu, Mg-based nanocomposites with improved hydrogen storage performances. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014. 39(26): p. 14262-14274.
278. Wang, P. and X.-d. Kang, Hydrogen-rich boron-containing materials for hydrogen storage. *Dalton Transactions*, 2008(40): p. 5400-5413.
279. Hong, S.-H. and M.Y. Song, Hydrogen desorption and absorption properties of Pd and MgO or nano-sized Ni-added MgH₂+ LiBH₄ composites. *Materials Research Bulletin*, 2013. 48(9): p. 3453-3458.
280. Rusman, N. and M. Dahari, A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016. 41(28): p. 12108-12126.
281. Jain, I., C. Lal, and A. Jain, Hydrogen storage in Mg: a most promising material. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010. 35(10): p. 5133-5144.
282. Dantzer, P., Properties of intermetallic compounds suitable for hydrogen storage applications. *Materials Science and Engineering: A*, 2002. 329: p. 313-320.
283. Iba, H. and E. Akiba, Hydrogen absorption and modulated structure in Ti–V–Mn alloys. *Journal of alloys and compounds*, 1997. 253: p. 21-24.
284. Principi, G., et al., The problem of solid state hydrogen storage. *Energy*, 2009. 34(12): p. 2087-2091.
285. Borzone, E.M., et al., Dynamic measurements of hydrogen reaction with LaNi₅–xSn_x alloys. *international journal of hydrogen energy*, 2013. 38(18): p. 7335-7343.

286. Modibane, K., et al., Influence of co-milling with palladium black on hydrogen sorption performance and poisoning tolerance of surface modified AB5-type hydrogen storage alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018. 750: p. 523-529.
287. Pan, H., et al., The structural and electrochemical properties of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_x$ ($x=3.0\text{--}5.0$) hydrogen storage alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2003. 28(11): p. 1219-1228.
288. Sharma, V.K. and E.A. Kumar, Effect of measurement parameters on thermodynamic properties of La-based metal hydrides. *International journal of hydrogen energy*, 2014. 39(11): p. 5888-5898.
289. Prigent, J., J.-M. Joubert, and M. Gupta, Modification of the hydrogenation properties of LaNi_5 upon Ni substitution by Rh, Ir, Pt or Au. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012. 511(1): p. 95-100.
290. Georgiadis, M.C., et al., Design and optimization of advanced materials and processes for efficient hydrogen storage. *Computers & Chemical Engineering*, 2009. 33(5): p. 1077-1090.
291. Zhu, Y., et al., Structural and electrochemical hydrogen storage properties of Mg_2Ni -based alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011. 509(17): p. 5309-5314.
292. Liu, J., et al., New insights into the hydrogen storage performance degradation and Al functioning mechanism of $\text{LaNi}_5\text{-xAl}_x$ alloys. *international journal of hydrogen energy*, 2017. 42(39): p. 24904-24914.
293. Balasubramaniam, R., M. Mungole, and K. Rai, Hydriding properties of MmNi_5 system with aluminium, manganese and tin substitutions. *Journal of alloys and compounds*, 1993. 196(1-2): p. 63-70.
294. Mungole, M., R. Balasubramaniam, and K. Rai, Hysteresis in MmNi_5 systems with aluminium, manganese and tin substitutions. *International journal of hydrogen energy*, 1995. 20(2): p. 151-157.
295. Molinas, B., et al., The optimization of $\text{MmNi}_5\text{-xAl}_x$ hydrogen storage alloy for sea or lagoon navigation and transportation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016. 41(32): p. 14484-14490.
296. Iosub, V., et al., Optimisation of $\text{MmNi}_5\text{-xSn}_x$ ($\text{Mm}=\text{La, Ce, Nd and Pr}$, $0.27 < x < 0.5$) compositions as hydrogen storage materials. *International journal of hydrogen energy*, 2006. 31(1): p. 101-108.

297. Zhou, W., et al., Low-temperature and instantaneous high-rate output performance of AB5-type hydrogen storage alloy with duplex surface hot-alkali treatment. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017. 692: p. 364-374.
298. Sandrock, G. A new family of hydrogen storage alloys based on the system nickel-mischmetal-calcium. in *Intersociety Energy Conversion Engineering Conference*, 12 th, Washington, D. C. 1977.
299. Shinar, J., et al., Hydrogen sorption properties of the $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_5$ and $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_5$ systems. *Journal of the Less Common Metals*, 1978. 60(2): p. 209-219.
300. Wang, X., et al., Hydrogen storage properties of $\text{Mn}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_5$ pseudobinary intermetallic compounds. *Journal of alloys and compounds*, 1996. 232(1-2): p. 192-196.
301. Kumar, E.A. and V. Sharma, SIMULATION OF PRESSURE CONCENTRATION ISOTHERMS OF $\text{MmNi}_5\text{-xAl}_x$ HYDRIDES. 2011.
302. Sarma, V.V., et al., On the mechanically pulverized $\text{MmNi}_4.6\text{Fe}_{0.4}$ as a viable hydrogen storage material. *International journal of hydrogen energy*, 2001. 26(3): p. 231-236.
303. Apostolov, A., N. Stanev, and P. Tcholakov, Hydrogen desorption characteristics of $\text{MmNi}_5\text{-xFe}_x$ compounds. *Journal of the Less Common Metals*, 1985. 110(1-2): p. 127-129.
304. An, X., et al., Experimental investigation and thermodynamic reassessment of La-Ni and $\text{LaNi}_5\text{-H}$ systems. *Calphad*, 2013. 40: p. 48-55.
305. Verbetsky, V., R. Sirotina, and E. Umerenko, Absorption of hydrogen by MmNi_5 alloys. *International journal of hydrogen energy*, 1996. 21(11-12): p. 935-938.
306. Bououdina, M., D. Grant, and G. Walker, Review on hydrogen absorbing materials—structure, microstructure, and thermodynamic properties. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006. 31(2): p. 177-182.
307. Park, J.-G., et al., The thermodynamic properties of Ti-Zr-Cr-Mn laves phase alloys. *Journal of alloys and compounds*, 2001. 325(1-2): p. 293-298.
308. Liu, B.-H., et al., Hydrogen storage properties of TiMn_2 -based alloys. *Journal of alloys and compounds*, 1996. 240(1-2): p. 214-218.
309. Kojima, Y., et al., Development of metal hydride with high dissociation pressure. *Journal of alloys and compounds*, 2006. 419(1-2): p. 256-261.

310. Kandavel, M., et al., Improvement of hydrogen storage properties of the AB₂ Laves phase alloys for automotive application. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008. 33(14): p. 3754-3761.
311. Morii, K. and T. Shimizu, Hydriding characteristics in (Ti, Zr)(Ni, Mn, X)₂ alloys. *Journal of alloys and compounds*, 1995. 231(1-2): p. 524-527.
312. Li, J., et al., Development of Ti_{1.02}Cr_{2-x-y}Fe_xMn_y (0.6 ≤ x ≤ 0.75, y = 0.25, 0.3) alloys for high hydrogen pressure metal hydride system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019. 44(29): p. 15087-15099.
313. Lee, J.-Y., et al., Hydrogen-storage material employing ti-mn alloy system. 1999, Google Patents.
314. Li, J., et al., Study on the hydrogen storage property of (TiZr_{0.1})_xCr_{1.7-y}Fe_yMn_{0.3} (1.05 < x < 1.2, 0.2 < y < 0.6) alloys. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2018. 28(4): p. 470-477.
315. Bläsius, A. and U. Gonster, Mössbauer surface studies on TiFe hydrogen storage material. *Applied physics*, 1980. 22(3): p. 331-332.
316. Edalati, K., et al., High-pressure torsion of TiFe intermetallics for activation of hydrogen storage at room temperature with heterogeneous nanostructure. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013. 38(11): p. 4622-4627.
317. Davids, M.W., et al., Surface modification of TiFe hydrogen storage alloy by metal-organic chemical vapour deposition of palladium. *international journal of hydrogen energy*, 2011. 36(16): p. 9743-9750.
318. Reilly, J. and R. Wiswall, Formation and properties of iron titanium hydride. *Inorganic Chemistry*, 1974. 13(1): p. 218-222.
319. Qu, H., et al., Effects of Co introduction on hydrogen storage properties of Ti–Fe–Mn alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015. 40(6): p. 2729-2735.
320. Yamashita, I., et al., Hydrogenation characteristics of TiFe_{1-x}Pd_x (0.05 ≤ x ≤ 0.30) alloys. *Journal of alloys and compounds*, 1997. 253: p. 238-240.
321. Jang, T., J. Han, and L. Jai-Young, Effect of substitution of titanium by zirconium in TiFe on hydrogenation properties. *Journal of the Less Common Metals*, 1986. 119(2): p. 237-246.
322. Bronca, V., et al., Hydrogen absorption characteristics of an FeTi+ misch metal alloy. *Journal of the Less Common Metals*, 1985. 108(2): p. 313-325.

323. Guéguen, A. and M. Latroche, Influence of the addition of vanadium on the hydrogenation properties of the compounds $\text{TiFe}_{0.9}\text{V}_x$ and $\text{TiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{V}_x$ ($x=0, 0.05$ and 0.1). *Journal of Alloys and Compounds*, 2011. 509(18): p. 5562-5566.
324. Lee, S.-M. and T.-P. Perng, Microstructural correlations with the hydrogenation kinetics of $\text{FeTi}_{1+\xi}$ alloys. *Journal of alloys and compounds*, 1991. 177(1): p. 107-118.
325. Emami, H., et al., Hydrogen storage performance of TiFe after processing by ball milling. *Acta Materialia*, 2015. 88: p. 190-195.
326. Chiang, C.-H., Z.-H. Chin, and T.-P. Perng, Hydrogenation of TiFe by high-energy ball milling. *Journal of alloys and compounds*, 2000. 307(1-2): p. 259-265.
327. Edalati, K., et al., Activation of TiFe for hydrogen storage by plastic deformation using groove rolling and high-pressure torsion: Similarities and differences. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014. 39(28): p. 15589-15594.
328. Shang, H., et al., Effects of adding over-stoichiometrical Ti and substituting Fe with Mn partly on structure and hydrogen storage performances of TiFe alloy. *Renewable Energy*, 2019. 135: p. 1481-1498.
329. Chen, J., et al., Hydrogen Storage Alloys with PuNi_3 - Type Structure as Metal Hydride Electrodes. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2000. 3(6): p. 249-252.
330. Kadir, K., T. Sakai, and I. Uehara, Structural investigation and hydrogen storage capacity of LaMg_2Ni_9 and $(\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35})(\text{Mg}_{1.32}\text{Ca}_{0.68})\text{Ni}_9$ of the AB_2C_9 type structure. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000. 302(1-2): p. 112-117.
331. Lim, K.L., et al., Effects of partial substitutions of cerium and aluminum on the hydrogenation properties of $\text{La}_{(0.65-x)}\text{Ce}_x\text{Ca}_{1.03}\text{Mg}_{1.32}\text{Ni}_{(9-y)}\text{Al}_y$ alloy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014. 39(20): p. 10537-10545.
332. Zang, J., Q. Zhang, and D. Sun, Hydrogen storage performances of RCaMgNi_9 ($\text{R}=\text{Nd, Gd and Er}$) compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019. 794: p. 45-52.
334. Sandrock, G., A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view. *Journal of alloys and compounds*, 1999. 293: p. 877-888.
335. Yukawa, H., et al., Alloying effects on the stability of vanadium hydrides. *Journal of alloys and compounds*, 2002. 330: p. 105-109.
336. Tamura, T., et al., Protium absorption properties and protide formations of Ti-Cr-V alloys. *Journal of alloys and compounds*, 2003. 356: p. 505-509.

337. Okada, M., et al., Ti–V–Cr bcc alloys with high protium content. *Journal of alloys and compounds*, 2002. 330: p. 511-516.
338. Tamura, T., et al., Protium absorption properties of Ti–V–Cr–Mn alloys with a bcc structure. *Journal of alloys and compounds*, 2002. 330: p. 522-525.
339. Shudo, Y., T. Ebisawa, and H. Itoh, Characterization of Ti–Zr–Mn–V-based Laves phase alloys for MH refrigeration system. *Journal of alloys and compounds*, 2003. 356: p. 497-500.
340. Yu, X., et al., Hydrogen storage performance of quenched Ti–V-based alloy. *Journal of alloys and compounds*, 2004. 373(1-2): p. 134-136.
341. Yu, X., Z. Wu, and N. Xu, Effects of melt-quenching rates on the hydrogen storage properties of Ti-based BCC phase alloy. *Physica B: Condensed Matter*, 2004. 344(1-4): p. 456-461.
342. Yu, X., et al., Improvement of activation performance of the quenched Ti–V-based BCC phase alloys. *Journal of alloys and compounds*, 2005. 386(1-2): p. 258-260.
343. Liu, X., et al., Improve plateau property of Ti₃₂Cr₄₆V₂₂ BCC alloy with heat treatment and Ce additive. *Journal of alloys and compounds*, 2009. 471(1-2): p. L36-L38.
345. Tsukahara, M., Hydrogenation properties of vanadium-based alloys with large hydrogen storage capacity. *Materials transactions*, 2011: p. 1011291229-1011291229.
346. Luo, L., et al., Microstructure and hydrogen storage properties of V₄₈Fe₁₂Ti_{15-x}Cr₂₅Al_x (x= 0, 1) alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019.
347. Akiba, E. and H. Iba, Hydrogen absorption by Laves phase related BCC solid solution. *Intermetallics*, 1998. 6(6): p. 461-470.
348. Yan, Y., et al., Effect of Al on hydrogen storage properties of V₃₀Ti₃₅Cr₂₅Fe₁₀ alloy. *Journal of alloys and compounds*, 2006. 426(1-2): p. 253-255.